ELEKTRO-CHEMISCHE REDUKTION UND OXYDATION

FETTER UND AROMATISCHER ARSEN-VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EPHRAIM ELKIND

AUS NOWOROSSIJSK (RUSSLAND)

BASEL

BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.

1915

ELEKTRO-CHEMISCHE REDUKTION UND OXYDATION

FETTER UND AROMATISCHER ARSEN-VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EPHRAIM ELKIND

AUS NOWOROSSIJSK (RUSSLAND)

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1915

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 15. Juli 1915.

Prof. Dr. **J. Landmann**
Dekan.

Meinem hochverehrten Lehrer Professor Dr. Fr. Fichter
in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Wenn man bedenkt, was für einen grossen Aufschwung die Chemie der organischen Arsenverbindungen in den letzten fünf Jahren genommen hat, als sie, wie *A. Bertheim* in seinem „Handbuche der organischen Arsenverbindungen“ [1]) richtig bemerkt, von *P. Ehrlich* zu neuem Leben erweckt worden war, so wird man verstehen, dass ich für meine Dissertation das Thema „Elektrochemische Reduktion und Oxydation fetter und aromatischer Arsenverbindungen“ wählte. Besonders interessant war dies Gebiet für mich deshalb, weil auf elektrolytischem Wege keine eingehende Bearbeitung des Materials vorlag ausser einigen Angaben von *W. M. Dehn* und einem deutschen Reichspatente 270 568 vom 25. November 1911 von Dr. *H. Bart.*

Seit den klassischen Arbeiten *Rob. Wilh. Bunsens* über die Kakodylverbindungen ist eine grosse Anzahl organischer Arsenverbindungen dargestellt und untersucht worden. Unter diesen Körpern haben in letzter Zeit besonders die durch Reduktion der Arsinsäuren erhaltenen Arsenoverbindungen wissenschaftliches wie auch praktisches Interesse erlangt. Arsenobenzol C_6H_5-As=As-C_6H_5 (ein Analogon des Azobenzols) und seine Verwandten wurde bisher gewöhnlich durch chemische Reduktion erhalten, und als Reduktionsmittel dienten Jodwasserstoff, Hydrosulfit, phosphorige Säure, Hypophosphit, Natriumamalgam u. s. w. Die Gegenwart dieser Mittel veranlasst aber häufig sekundäre Reaktionen mit den leicht veränderlichen Arsenoverbindungen, so dass die Reindarstellung oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Wegen der vorhandenen Verunreinigungen lässt auch die Beständigkeit der Arsenoverbindungen viel zu wünschen übrig. Alle diese Verunreinigungen fallen bei den durch elektrolytische Reduktion dar-

[1]) Stuttgart 1913.

gestellten Präparaten weg: der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff ist in dieser Beziehung ein geradezu ideales Reduktionsmittel. Darum hat auch *H. Bart* in seiner Patentbeschreibung betont, dass die elektrolytisch erhaltenen Reduktionsprodukte viel reiner und viel beständiger sind als die auf chemischem Wege erhaltenen Präparate. Abgesehen von diesen Vorteilen in präparativer Richtung interessierte mich aber die elektrolytische Reduktion der organischen Arsenverbindungen namentlich in theoretischer Beziehung, und ich benützte das von mir dargestellte Material dann auch zur Untersuchung des Leitvermögens und zur Anstellung einiger Versuche über elektrolytische Oxydation.

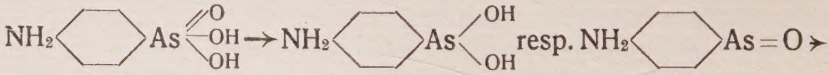
Theoretischer Teil.

1. Elektrolytische Reduktion der *p*-Aminophenylarsinsäure.

Durch die Wahl der verschiedenen Reduktionsmittel hat man es in der Hand bei rein chemischer Reduktion bestimmte Reaktionsstufen festzuhalten, wie es zum Beispiel bei der Reduktion des Nitrobenzols nach folgendem Schema gelingt:

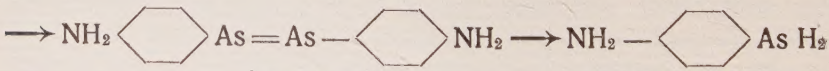
$$C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO \longrightarrow C_6H_5NH \cdot OH \longrightarrow C_6H_5NH_2$$

Will man auf elektrochemischem Wege die einzelnen Reduktionsstufen erzielen, so gibt die Wahl des Kathodenmaterials, der Stromdichte und des Elektrolyten die Möglichkeit dazu. Versucht man die *p*-Aminophenylarsinsäure mit fünfwertigem Arsen zu reduzieren, so ist theoretisch vorauszusehen, dass die stufenweise Reduktion nach folgendem Schema vor sich geht: Als Zwischenprodukte würden auftreten das *p*-Aminophenylarsinoxyd mit dreiwertigem Arsen, das Arsenoanilin oder *p*, *p'*-Diamino-arsenobenzol und schliesslich das *p*-Aminophenylarsin.



p-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure)

p-Aminophenylarsinoxyd



Arsenoanilin

Aminophenylarsin

Bei der praktischen Bearbeitung hat sich nun herausgestellt, dass merkwürdigerweise unabhängig von der Wahl des Kathodenmaterials die Reduktion in saurer Lösung stets bis zum End-

produkte durchgeht, so dass kein Zwischenprodukt fassbar ist. Allerdings wird, wenn man den Luftsauerstoff nicht ausschliesst, die Arsenoverbindung scheinbar als Endprodukt erhalten, aber das Arsenoanilin entsteht durchaus sekundär durch nachträgliche Oxydation infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffes aus dem eigentlichen Endprodukt dem *p*-Aminophenylarsin:

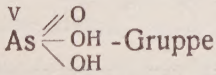
$$2\,R\cdot AsH + O = R\cdot As = As\cdot R + 2\,H_2O$$

Die Erklärung für das Überspringen aller Zwischenprodukte findet sich in dem Umstande, dass die erste Reduktionsstufe, das *p*-Aminophenylarsinoxyd mit dreiwertigem Arsen viel leichter reduziert wird, als die Arsinsäure selbst, so dass unter den Bedingungen unter denen überhaupt *p*-Aminophenylarsinsäure angegriffen wird, das *p*-Aminophenylarsinoxyd a fortiori reduziert wird und folglich neben der noch unveränderten Arsinsäure stets nur das Endprodukt, das Arsin, zu fassen ist. Die grössere Reduktionsfähigkeit des *p*-Aminophenylarsinoxyds im Vergleich zur *p*-Aminophenylarsinsäure konnte ich durch Potentialmessungen leicht feststellen. Sie ist übrigens auch von der rein chemischen Reduktion der beiden Verbindungsreihen her bekannt.

Was das zweite, in der obigen hypothetischen Reihe angenommene Zwischprodukt, das *p*,*p'*-Diamino-arsenobenzol betrifft, so sprechen meine Beobachtungen nicht dafür, dass der Weg vom *p*-Aminophenylarsinoxyd beim Arbeiten in saurer Lösung normalerweise über dieses Zwischenprodukt zum *p*-Aminophenylarsin führen muss. Der Reduktionsverlauf wird darum noch richtiger durch das einfachere Schema

wiedergegeben.

Arbeitet man, statt in saurer, in alkalischer Lösung, so wird die



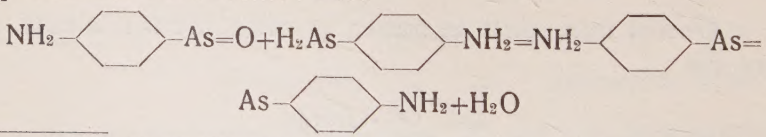
überhaupt nicht angegriffen.

Zusammenfassend kann man also sagen: *p*-Aminophenylarsinsäure wird in saurer Lösung elektrolytisch glatt zu *p*-Aminophenylarsin oder richtiger zu dessen Salzen reduziert. Die Reduktion verläuft mit guten Ausbeuten bei Anwendung von amalgamierten Zinkkathoden, amalgamierten Bleikathoden oder Quecksilberkathoden, während nicht amalgamiertes Blei oder Kupfer sich weniger gut eignen.

Die Tatsache, dass gerade amalgamiertes Zink als Kathode speziell wirksam ist, und dass auch bei rein chemischer Einwirkung Zink in saurer Lösung *p*-Aminophenylarsinsäure zu *p*-Aminophenylarsinreduziert, (*R. Kahn,* Chemiker-Ztg. 36. 1099 [1912]) ist durchaus vergleichbar vielen ähnlichen Fällen; bekanntlich ist es aber bis jetzt noch nicht gelungen eine allseitig befriedigende Erklärung für die analoge Wirkung des Zinks ohne Strom und des Stroms am Zink zu geben. (*A. Moser.* Die elektrolyt. Prozesse der organ. Chemie, Halle 1910, S. 124).

2. Elektrolytische Reduktion des *p*-Aminophenylarsinoxyds.

Die grössere Reduktionsfähigkeit des *p*-Aminophenylarsinoxyds äussert sich, abgesehen von den Potentialverhältnissen, auch darin, dass es für die elektrolytische Reduktion hier gleichgiltig ist, ob in saurer oder in alkalischer Lösung gearbeitet wird. In beiden Fällen aber entsteht als Hauptprodukt nicht etwa das *p*-Aminophenylarsin, sondern das Arsenoanilin. Diese auf den ersten Blick befremdliche Tatsache erklärt sich einfach, wenn man die von *Rob. Kahn*[1]) entdeckte Reaktion zwischen *p*-Aminophenylarsinoxyd und *p*-Aminophenylarsin berücksichtigt: die beiden Stoffe kondensieren sich sehr leicht unter Wasseraustritt zum *p, p'*-Diamino-arsenobenzol nach



[1]) Chem. Ztg. 36. 1099 (1912), Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M. D.R.P. 254187. C 1913 I. 134.

Reduziert man nun *p*-Aminophenylarsinoxyd, und entsteht daraus in normaler Reaktion *p*-Aminophenylarsin, so wird sich das letztere sofort mit dem in Überschuss vorhandenen Ausgangsmaterial kondensieren und den Arsenokörper liefern, der infolge seiner Schwerlöslichkeit ausfällt und dadurch der weiteren Reduktion entzogen wird; nur bei sehr energisch wirksamen Kathoden kann die Reaktion weiter verlaufen. Bei der Reduktion der *p*-Aminophenylarsinsäure sammelt sich nie eine grössere Menge von *p*-Aminophenylarsinoxyd an, und darum bleibt das entstandene *p*-Aminophenylarsin erhalten.

Es besteht also ein grundsätzlicher Unterschied der elektrolytischen Reduktion einer *Arsinsäure* (Endprodukt Arsin) und eines Arsinoxyds (Endprodukt Arsenokörper), der in der Beschreibung des D. R. P. 270 568 von *H. Bart* gar nicht erwähnt ist. In der grundlegenden Arbeit von *P. Ehrlich* und *A. Bertheim* B. 44, 1260 (1911) ist die Bildung von *p, p'*-Diamino-arsenobenzol aus *p*-Aminophenylarsinoxyd durch chemische Reduktion in alkalischer Lösung beschrieben, aber ihren Wesen nach offenbar nicht erkannt.

---

3. Elektrolytische Reduktion der Phenylarsinsäure.

Die Phenylarsinsäure wird genau wie die *p*-Aminophenylarsinsäure in saurer Lösung elektrolytisch reduziert, und zwar verläuft der Prozess hier noch glatter. Das Endprodukt ist das von *A. W. Palmer* und *W. M. Dehn* (Ber. 34, 3598 [1901]) zuerst dargestellte Phenylarsin C_5H_6-AsH_2, das keine basischen Eigenschaften besitzt und sich darum im Verlauf des Versuches als Öl abscheidet.

In alkalischer Lösung ist die Phenylarsinsäure gegen elektrolytischen Wasserstoff indifferent.

Auf eine besondere Schwierigkeit aller dieser Reduktionen muss noch hingewiesen werden, nämlich auf den Einfluss der Temperatur. Es ist eine bekannte, wenn auch theoretisch noch wenig geklärte Tatsache, dass die Salze aromatischer Arsinsäuren in wässeriger Lösung bei höherer Temperatur gespalten werden; Lösungen von Atoxyl NH_2-$C_6H_4AsO_3HNa + 4H_2O$ können darum

nicht bei 100° sterilisiert werden. *E. Schmitz* (Ber. 47, 363 [1914]) hat die Zersetzlichkeit verschiedener Arsanilsäureabkömmlinge untersucht und in Zusammenhang mit der Natur der Substituenten gebracht. Ich konnte nun bei der *p*-Aminophenylarsinsäure und den andern von mir untersuchten aromatischen Arsinsäuren stets beobachten, dass jede Temperaturerhöhung während der Reduktion zu einer Spaltung der Molekel führt, und zwar muss ein Zerfall in Anilin und arsenige Säure, eine Rücksubstitution angenommen werden nach

$$NH_2-C_6H_4-As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix} + H_2 = NH_2-C_6H_5 + As\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

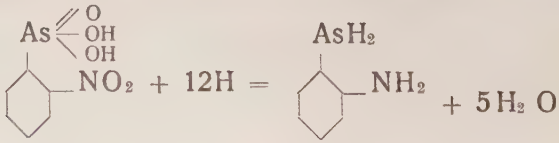
Das Anilin liess sich als solches qualitativ nachweisen, die arsenige Säure aber wurde zum Teil zu Arsenwasserstoff reduziert.

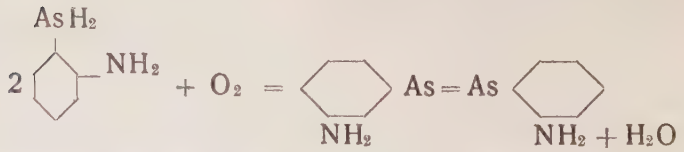
Man muss demgemäss, um gute Ausbeuten zu erzielen, stets während der elektrolytischen Reduktion für Kühlung sorgen.

---

4. Elektrolytische Reduktion der *o*-Nitrophenylarsinsäure.

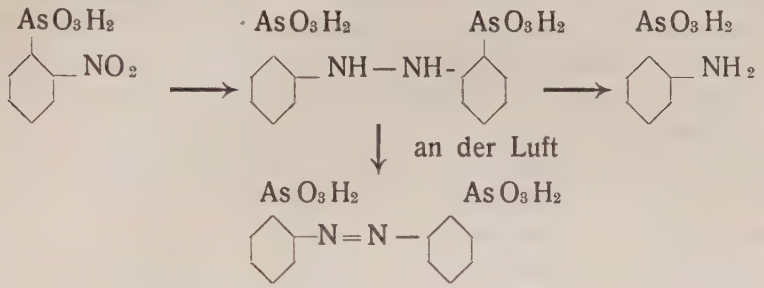
Arbeitet man in saurer Lösung, so werden beide reduzierbaren Gruppen, die Nitrogruppe und die Arsinsäuregruppe angegriffen, und es entsteht das *o*-Amino-phenyl-arsin, das zur Isolierung durch Oxydation am Luftsauerstoff in ein Salz des bisher unbekannten *o,o'*-Diamino-arsenobenzols übergeführt werden kann.





Verwendet man dagegen einen alkalischen Elektrolyten, so ist die Arsinsäuregruppe vor der Reduktion geschützt und nur die

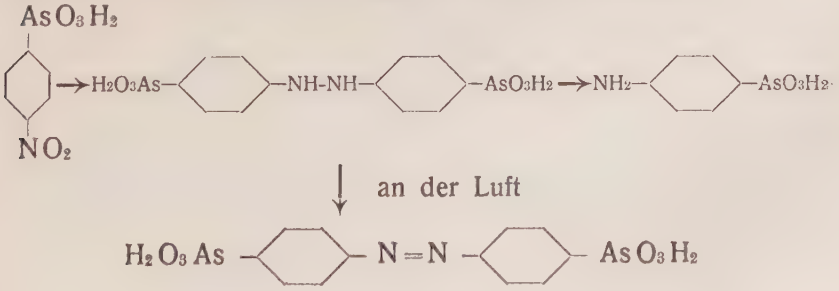
Nitrogruppe fällt derselben anheim. Wenn nun eine Kathode von geringem Reduktionsvermögen (z. B. blankes Platin) gewählt wird, so lässt sich leicht eine partielle Reduktion erzielen, so dass als Endprodukt die bisher unbekannte Hydrazobenzol-*o*, *o*'-diarsinsäure entsteht, neben welcher allerdings stets eine kleine Menge *o*-Aminophenylarsinsäure zu finden ist:



5. Elektrolytische Reduktion der *p*-Nitrophenylarsinsäure.

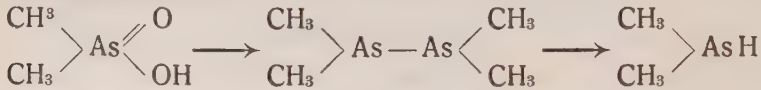
Ganz ähnlich wie bei der *o*-Nitrophenylarsinsäure wird in saurer Lösung unter vollständiger Reduktion das *p*-Aminophenylarsin resp. sekundär daraus durch den Luftsauerstoff das *p*, *p*'-Diamino-arsenobenzol erhalten.

In alkalischer Lösung bleibt zwar die Arsinsäuregruppe wie bei der isomeren *o*-Verbindung unangegriffen, aber die Reduktion der Nitrogruppe verläuft fast glatt bis zur *p*-Aminophenylarsinsäure, indem von der als Zwischenprodukt zu erwartenden Hydrazobenzol-*p*, *p*'-diarsinsäure nur geringe Mengen entstehen.



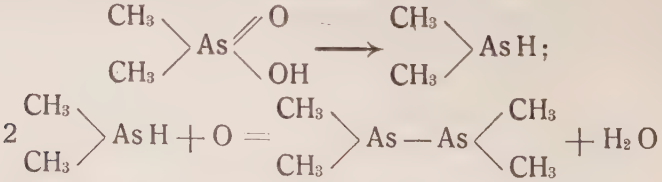
6. Elektrolytische Reduktion der Kakodylsäure.

William M. Dehn[1]) hat ohne Erfolg versucht, Kakodylsäure elektrolytisch zu reduzieren; das schreckte mich lange Zeit davon ab, den Versuch zu wiederholen. Doch beobachtete ich beim Studium der elektrolytischen Oxydation der Kakodylsäure unmissverständliche Anzeichen einer Reduktion der in den Kathodenraum diffundirenden Substanz, so dass ich schliesslich die Frage nochmals experimentell anpackte, und dabei fand, dass in saurer Lösung Kakodylsäure ebenso gut wie *p*-Aminophenylarsinsäure elektrolytisch reduziert werden kann. Prinzipiell sind zwei Reduktionsprodukte der Kakodylsäure möglich: sie kann bis zum Dimethylarsin reduziert werden, das *A. W. Palmer*[2]) aus Kakodylchlorid mit Salzsäure und Zink erhielt, oder aber zum Kakodyl, das *R. W. Bunsen*[3]) nach einer sehr ähnlichen Methode, aus Kakodylchlorid mit Zink bei 90—100° dargestellt hatte. Die drei Stoffe Kakodylsäure — Kakodyl — Dimethylarsin stellen eine Reduktionsreihe vor



ganz ähnlich der oben für die Reduktion der Arsanilsäure zuerst aufgestellten.

Wie es mir nun dort gelungen war, nachzuweisen, dass das eigentliche Reduktionsprodukt das Arsin ist, und dass der Arsenokörper nur sekundär aus dem Arsin durch Mithilfe des Luftsauerstoffs entsteht, so erwartete ich auch hier, dass der Reduktionsverlauf richtiger durch das Schema



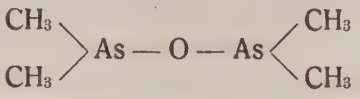
---

[1]) Amer. Chem. Journ. 40. 88. (1908). Die Arbeit lag mir allerdings nur im Referat vor C. 1908. II. 850., doch ist gerade der kritische Punkt, das Verhalten der Kakodylsäure an einer Elektrode auch im Referat ausführlich wiedergegeben und durch Gleichungen veranschaulicht.

[2]) B. 27. 1378 (1894).

[3]) Ann. d. Chem. 37 1 (1841); 42, 14 (1842) 46. 1. (1843).

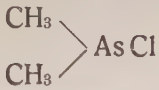
wiederzugeben sei; vielleicht wäre zwischen Kakodylsäure und Dimethylarsin noch Kakodyloxyd



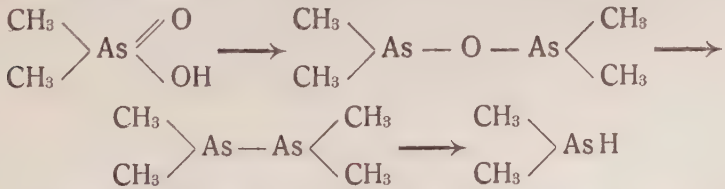
als intermediäre Stufe einzuschalten.

Allein das Experiment bestätigt die erste Reduktionsreihe, und zwar in dem Sinne, dass als Hauptprodukt Kakodyl entsteht, neben nur untergeordneten Mengen Dimethylarsin.

William Dehn[1]) hatte schon früher durch elektrolytische Reduktion des dem Kakodyloxyd entsprechenden Kakodylchlorids



Kakodyl und Dimethylarsin erhalten, und fasste die Reduktion so auf, dass zuerst Kakodyl und erst daraus Dimethylarsin entsteht. Da nun Kakodyl in Wasser wenig löslich ist und sich im Verlaufe seiner Bildung als schweres Oel abscheidet, so ist es wohl verständlich, dass beim Arbeiten in wässeriger, saurer Lösung fast nur Kakodyl als Endstadium erhalten wird. Dagegen deuten die Ergebnisse der *Dehn*'schen Untersuchung darauf, dass aus der Kakodylsäure zuerst Kakodyloxyd resp. Kakodylchlorid oder ein entsprechendes Salz einer anderen Mineralsäure entsteht und die Reihe der Reduktionsprodukte muss also endgiltig folgendermassen geschrieben werden:



Der Fortschritt gegenüber den *Dehn*'schen Arbeiten liegt hauptsächlich darin, dass es mir gelungen ist, die Kakodylsäure elektrolytisch zu reduzieren; das gelingt wie bei der *p*-Aminophenylarsinsäure durch Arbeiten in saurer Lösung, während in alkalischer

[1]) Amer. Chem. Journ. 33 101. C. 1905. I. 798.

Lösung die Kakodylsäure so gut wie die aromatischen Arsinsäuren unangegriffen bleibt.

Ich möchte zum Schluss dieses Abschnittes noch betonen, dass das Arbeiten mit den flüchtigen organischen Arsenverbindungen, dem Phenylarsin und dem Kakodyl nicht nur höchst unangenehm, sondern geradezu gefährlich ist infolge der Giftigkeit der Stoffe, so dass manche Resultate nicht durch so häufige Wiederholung der Versuche gefestigt werden konnten, als ich es gewünscht hätte.

7. Allgemeines über die elektrolytische Reduktion der organischen Arsenverbindungen.

Überblicken wir nochmals sämtliche an Arsinsäuren und Arsinoxyden erzielte Reduktionen in ihrem Zusammenhang, so ergibt sich, dass in saurer Lösung die Abkömmlinge des fünfwertigen Arsens elektrolytisch reduziert werden können, während sie in alkalischer Lösung gegenüber elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff indifferent sind. Die Abkömmlinge des dreiwertigen Arsens dagegen sind nicht nur in saurer Lösung leichter angreifbar als die des fünfwertigen Arsens, sondern sie lassen sich auch in alkalischer Lösung glatt elektrolytisch reduzieren.

Dieses Verhalten der beiden Klassen von Verbindungen, der Derivate der Arsensäure und der Derivate der arsenigen Säure, ist aber das genaue Abbild des Verhaltens der Muttersubstanzen. Ist es doch für eine alkalische Arsenitlösung charakteristisch, dass sie als Reduktionsmittel wirkt, dass also offenbar Arseniat in alkalischer Lösung vollkommen beständig ist, während anderseits Arsensäure in saurer Lösung unter Umständen die Rolle eines Oxydationsmittels spielen kann.

Aber auch die Passivität der Arseniate in alkalischer Lösung gegen elektrolytisch entwickelten Wasserstoff, die ich selbst durch einige Versuche feststellte, lässt sich aus der Literatur belegen. *Ercole Covelli,* nachdem er (Boll. Chim. Pharm. 48, 623; C. 1909. II. 1896) gefunden hatte, dass Arseniate in alkalischer Lösung der chemischen Reduktion widerstehen, arbeitete eine elektrolytisch-analytische Methode zum Nachweis von arseniger

Säure neben Arsensäure in alkalischer Lösung auf Grund dieser Beobachtung aus (Chem. Ztg. 33, 129 [1909]); in einer späteren Abhandlung zeigte er kurz, dass das bekannte Verhalten der Arsinsäuren und Arsinoxyde gegenüber chemischer Reduktion dem Verhalten der Arseniate und Arsenite analog ist (Boll. Chim. Pharm. 49, 50; C. 1910. II. 23).

Über die Frage, ob wirklich in saurer Lösung arsenige Säure leichter reduzierbar ist als Arsensäure, lässt sich aus den vorliegenden Literaturangaben kein klares Bild gewinnen. Abgesehen von älteren wohl mit unzureichenden Hilfsmitteln angestellten geradezu gegenteiligen Beobachtungen von *Bischof* (vergl. Gmelin-Kraut-Friedheim III, II. 441 und 458) behaupten *A. C. Schapman* und *H. D. Law* (The Analyst 31, 3; C. 1906. I. 784), dass kein Unterschied in der elektrolytischen Reduzierbarkeit von arseniger und Arsensäure bestehe, während *William Thomson* (Chem. News 99, 157; C. 1909. I. 1462) Unterschiede in der Wirkung der verschiedenen Kathodenmetalle findet, und *H. J. S. Sand* und *J. E. Hackford* eine hohe Überspannung der Kathode als notwendig für die Reduktion der Arsensäure ansehen. (Proc. Chem. Soc. 20, 123; C. 1904. II. 259); dasselbe deutet auch *B. Neumann* (Chem. Ztg. 30, 33 [1906]) an, und nach der alten Vorschrift von *Bloxam* (J. B. 1860, 645) soll Arsensäure vor der elektrolytischen Reduktion mit schwefliger Säure reduziert werden. Auch hier müsste übrigens das Verhältnis der Potentiale von arseniger Säure und Arsensäure Aufschluss geben, worüber Messungen vorliegen von *Loimaranta,* Z. f. E'chemie B. 33 (1907), von *Roebuck,* Journ. phys. Chem. 6, 365 (1902); 9, 727 (1905) und von *Luther,* Z. f. E'chemie 13, 294 (1907), die aber gerade den Vergleich der Reduzierbarkeit der beiden Säuren nicht berühren. Die von der Vorschrift von *P. Ehrlich* und *A. Bertheim* B. 44, 1266 (1911) her bekannte günstige Wirkung der Gegenwart von Jodwasserstoff auf die chemische Reduktion der Arsanilsäure besitzt ihr Gegenstück an dem Verhalten der Arsensäure, wie *A. Thiel* (Sitzb. Ges. Förd. Naturw. Marburg 1912 No. 211, C. 1912 II. 2017) bewiesen hat (vergl. auch *E. W. Washburn* und *E. K. Strachau,* (Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 681. C. 1913. II. 1096).

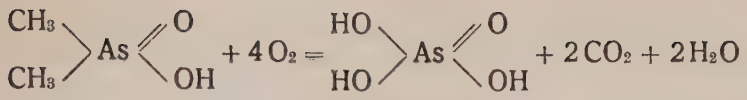
8. Elektrolytische Oxydation der Kakodylsäure.

Der anodische Sauerstoff ist ein sehr wirksames Oxydationsmittel, und greift organische Stoffe oft in ganz besonderer Weise an, auch wenn dieselben gegenüber den üblichen chemischen Oxydationsmitteln indifferent sind (*Fr. Fichter* und *R. Stocker*, B. 47, 2002 [1914]; *Fr. Fichter* Z. f. E'chemie, 20, 471 [1914]). Die Beständigkeit der Kakodylsäure gegen Kaliumpermanganat hat *W. La Coste*, Ann. 208, 32 [1881] festgestellt, während er *p*-Tolylarsinsäure zu Benzarsinsäure $HOOC - C_6H_4 - AsO_3H_2$ oxydieren konnte; schon *Bunsen* erkannte die Beständigkeit der Kakodylsäure gegen rauchende Salpetersäure, Königswasser und Chromsäure. Es war also ganz besonders interessant in diesem Fall die Leistungsfähigkeit der elektrolytischen Oxydation auf die Probe zu stellen. In der Tat gelang es auch schon bei den ersten orientierenden Versuchen den Nachweis zu erbringen, dass die Kakodylsäure bis zur Arsensäure oxydiert wird, und zwar verläuft die Reaktion am besten an Platinelektroden. Wie die Oxydation vor sich geht, ob Zwischenprodukte dabei entstehen oder ob die Kakodylsäure direkt zu Arsensäure oxydiert wird, ist vom theoretischen Standpunkte aus höchst interessant. Wenn also Arsensäure und Kohlendioxyd das Endprodukt der Oxydation sind, so ist anzunehmen, dass entweder beide CH_3-Gruppen der Kakodylsäure gleichzeitig oxydiert werden, oder dass zunächst nur eine CH_3-Gruppe oxydiert werde, wobei als erste Oxydationsstufe die primäre Methylarsinsäure sich bilden würde, die dann ihrerseits durch weitere Oxydation in Kohlendioxyd und Arsensäure übergehen müsste

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!As\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} + 2\,O_2 = CH_3\text{-}As\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

$$\text{II.}\quad CH_3\text{-}As\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix} + 2\,O_2 = CO_2 + OH - As\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

Würde die Kakodylsäure in einem Sprung bis zu Arsensäure und Kohlendioxyd oxydiert, nach



so müsste im Endprodukt Kohlendioxyd und Arsensäure im Verhältnis dieser Gleichung ($2\,CO_2$ auf $1\,H_3\,As\,O_4$) enthalten sein. Um das bestimmen zu können, oxydierte ich die Kakodylsäure in stark alkalischer Lösung, damit das Kohlendioxyd nach beendeter Elektrolyse bestimmt werden konnte.

Ein Parallelversuch bewies, das Monomethylarsinsäure ebenfalls an einer Platinanode oxydiert wird, wenn auch schwer, und dass bei dieser Oxydation die beiden Produkte genau im richtigen Verhältnis $1\,CO_2$ auf $1\,H_3\,As\,O_4$ erhalten werden.

Aus dem Ergebnis der Versuche mit Kakodylsäure muss der Schluss gezogen werden, dass, wie obige Gleichungen I und II es angeben, zuerst Monomethylarsinsäure entsteht, und erst, wenn diese in einer gewissen Konzentration angesammelt wird, aus der Monomethylarsinsäure Arsensäure und Kohlendioxyd sich bilden. Das ist eigentlich ganz verständlich, denn Monomethylarsinsäure ist als ziemlich starke Säure in der alkalischen Lösung beständiger als die schwache Kakodylsäure. Schwieriger ist es, die Monomethylarsinsäure aus dem Oxydationsgemisch zu fassen und zu trennen. Zwar gibt *W. M. Dehn* (Amer. Chem. Journ. 33. 101—153 [1905]) an, dass im allgemeinen monoalkylarsinsaure Magnesiumsalze in der Wärme ausfallen. Man könnte sich also eine Trennung vorstellen in der Weise: Zuerst in der Kälte mit Magnesiamixtur Arsensäure fällen und dann aus dem Filtrat monomethylarsinsaures Magnesium durch Erwärmen fällen; die Kakodylsäure bleibt in Lösung. Allein gerade bezüglich des monomethylarsinsauren Magnesiums sagt *Dehn* (S. 137) „Das Salz ist zum Unterschiede von monoaethylarsinsaurem Magnesium schon in der Kälte durch Magnesiamixtur teilweise fällbar.“ So ist die Isolierung der Monomethylarsinsäure mit grosser Schwierigkeit verknüpft und vom Zufall abhängig.

Die Stromausbeuten bei der Oxydation der Kakodylsäure sind gering. Aber die Oxydationsversuche zeigen doch, wie energisch der anodische Sauerstoff derartige Stoffe anzupacken vermag, und der schrittweise Abbau ist von grossem Interesse.

Selbstverständlich kann die Methode nicht präparativ zur Darstellung der primären Arsinsäuren ausgenützt werden, weil diese nach der Gleichung II weiter grösstenteils zu Arsensäure oxydiert werden.

---

9. Elektrolytisches Leitvermögen verschiedener Arsinsäuren.

Messungen des elektrolytischen Leitvermögens von Arsinsäuren scheinen bisher noch nicht ausgeführt worden zu sein. Ich untersuchte in dieser Richtung die Phenylarsinsäure, die *o*-Nitrophenylarsinsäure und die *p*-Aminophenylarsinsäure, und versuchte aus meinen Zahlen nach der üblichen Rechnungsweise auf Grund des Massenwirkungsgesetzes eine Konstante abzuleiten. Das ist mir nur unvollkommen geglückt, denn erstens sind die Säuren recht stark und könnten aus diesem Grunde abweichen, zweitens sind sie zweibasische Säuren und könnten in den höheren Verdünnungen als solche dissoziiert sein. Die Werte der Konstanten sind darum nur vorläufig; sie betragen für:

Phenylarsinsäure . . . . . K = 0,11
o-Nitrophenylarsinsäure . . . K = 0,17
p-Aminophenylarsinsäure . . K = 0,028

und zeigen, dass es sich um starke Säuren handelt. Wie zu erwarten, steht die *o*-Nitrophenylarsinsäure über der Phenylarsinsäure, die *p*-Aminophenylarsinsäure aber unter der Phenylarsinsäure.

Experimenteller Teil.

1. Methode für die elektrolytischen Reduktionen.

Um den Vorgang der Reduktion genau verfolgen zu können, sowie um die Ausbeuten an Haupt- und Nebenprodukten mit dem verbrauchten Wasserstoff vergleichen zu können, war das bekannte Verfahren von *Oettel* (Z. f. E'chemie 1, 355 [1894]) sehr willkommen. Dieses Verfahren besteht darin, dass die von einem Knallgascoulometer gelieferte Wasserstoffmenge mit dem aus dem Kathodenraum des Versuchapparates entweichenden überschüssigen Wasserstoff verglichen wird. Die Differenzen der in regelmässigen Zeitabschnitten in Messröhren aufgefangenen (und auf 0° und 760 mm reduzierten) Wasserstoffmengen lassen den zur Reduktion tatsächlich verbrauchten Wasserstoff berechnen. Als Beispiel für meine Arbeitsweise diene das folgende Schema:

Amalgamierte Zinkkathode 25,09 cm²
2,17 gr *p*-Aminophenylarsinsäure in 25 cm³ 2 *n*-Salzsäure } Katholyt
Anode - Bleischlange; Anolyt 2 *n* - Salzsäure.

Nummern der Versuche	ZEIT	Wasserstoff aus dem Coulometer	Wasserstoff aus der Kathodenzelle	Wasserstoffausnützung in cm³ u. gleichzeitig in Proz.	Temperatur
1	8^{30}—^{36}	100	6,0	94,0	16,5° C.
2	8^{39}—^{45}	100	16,0	84,0	"
3	8^{47}—^{53}	100	18,0	82,0	"
4	8^{55}—^{61}	100	23,0	77,0	"
5	9^{3}—^{9}	100	34,4	65,6	"
6	9^{11}—^{17}	100	51,4	48,6	"
7	9^{20}—^{26}	100	68,8	31,2	"
8	9^{30}—^{36}	100	80,2	19,8	"
9	9^{38}—^{44}	100	87,2	12.8	"
10	9^{45}—^{51}	100	91,0	9,0	"
11	9^{54}—^{60}	100	93,8	6,2	"
12	10^{2}—^{8}	100	95,6	4,4	"
13	10^{10}—^{16}	100	96,6	3,4	"
14	10^{17}—^{23}	100	96,8	3,2	"
15	10^{26}—^{32}	100	97,0	3,0	"
16	10^{34}—^{40}	100	97,2	2,8	"
17	10^{42}—^{48}	100	98,4	1,6	"
	102 Min.	1700	1151,4	548,6	

Um den Einfluss des Kathodenmaterials zu studieren wurden jedesmal Parellelversuche an folgenden fünf Kathoden bei verschiedenen Stromstärken ausgeführt:

1) Präparierte Bleikathode . . 25,9 cm^2
2) „ Kupferkathode . 21,0 „
3) Amalgamierte Bleikathode . 23,8 „
4) „ Zinkkathode . 25,1 „
5) Quecksilberkathode . . . 10,99 „

---

2. Darstellung der *p*-Aminophenylarsinsäure. (Arsanilsäure).[1])

142 gr Arsensäure werden mit 300 gr Anilin in einem Rundkolben, oder in einer Anzahl kleiner Kölbchen mit Steigröhren versehen, in einem Oelbad 12 Stunden erhitzt, wobei nach meiner Erfahrung die Oelbadtemperatur 150° nicht übersteigen darf, wenn man nicht erhebliche Bildung von dunklen Schmieren riskieren will. Die noch heisse flüssige Masse wird mit heissem Wasser aufgenommen (lässt man abkühlen, so kriegt man sie kaum aus dem Kolben), alkalisch gemacht und das unveränderte Anilin mit Wasserdampf überdestilliert. Die zurückbleibende Lösung wird nach einigem Stehen und Absitzen der harzigen Tröpfchen abfiltriert, mit konz. Salzsäure neutralisiert bis dass Lackmus gerade rot gefärbt wird und unter Anwendung von Tierkohle entfärbt und gleichzeitig eingeengt. Wenn die Flüssigkeit noch rot gefärbt ist, so verdünnt man nochmals, kocht von neuem mit Tierkohle und kühlt die eingedampfte filtrierte Lösung rasch (auf Eis) ab. Dabei scheidet sich die *p*-Aminophenylarsinsäure in schönen schneeweissen Krystallen aus, die sofort abfiltriert und getrocknet werden. Ausbeute 40 gr.

Eine Verunreinigung mit sekundärer 4,4'-Diaminodiphenylarsinsäure $(NH_2\text{-}C_6H_4)_2\,As\,O\cdot OH$ wird durch Darstellung der Natriumsalze und Fällung der Lösung mit Alkohol entfernt: das arsanilsaure Natrium wird unlöslich und rein erhalten[2]).

[1]) Ludw. Benda u. R. Kahn, Ber. 41. 1674 (1908). L. Benda Ber. 42. 3621 (1909).
[2]) L. Benda, Ber. 41. 2367 (1908). Ber. 44. 3294 (1911).

3. Darstellung der Arsanilsäure nach dem Backverfahren (analog der Sulfanilsäure).

600 gr Arsensäure werden in 900 cm^3 Alkohol suspendiert und etwas erwärmt (nicht bis zum Sieden) und dann 400 gr Anilin hinzugefügt und umgeschüttelt. Es entsteht ein dicker Brei von arsensaurem Anilin, welcher bald krystallinisch wird. Nach dem Erkalten wird das Salz durch ein Faltenfilter abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute an arsensauren Anilin 960—980 gr.

Dann werden 400 gr arsensaures Anilin mit 200 gr Anilin zusammen in einem Kolben mit Abfluss im Oelbad erhitzt, bis die Masse geschmolzen ist. (Temperatur des Oelbades 180°.) Auf diese Temperatur wird $^5/_4$ Stunde gehalten, dann auf ungefähr 100° abgekühlt und in 1 Liter kaltes Wasser gegossen (nicht ganz ein Liter, damit man mit dem Rest den Kolben ausspühlen kann). Diese Flüssigkeit wird mit 120 gr calc. Soda auf dem Wasserbade digeriert bis zur alkal. Reaktion; die Soda wird portionsweise zugegeben. Nach dem Abkühlen wird im Scheidetrichter von Anilin getrennt, die alkalische Lösung mit Tierkohle gekocht und filtriert, und dann mit Salzsäure neutralisiert bis Kongopapier gerade braun gefärbt wird, worauf die Arsanilsäure auskrystallisiert. Ausbeute ca. 85 gr. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass die Arsanilsäure weniger durch Farbstoffe verunreinigt ist; die Gefahr der Bildung von 4, 4'-Diamino-diphenylarsinsäure ist aber auch hier vorhanden.

---

4. Elektrolytische Reduktion der *p*-Aminophenylarsinsäure an verschiedenen Kathoden.

Serie I. Wässerig-salzsaure Lösung.

Als Kathoden dienen die oben angeführten Metalle in Form von Kolben (ausgenommen die Quecksilberkathode). Der Kathodenraum besteht aus einer porösen Tonzelle von ca. 200 cm^3 Inhalt, die mit einem doppelt durchbohrten guten Gummistopfen versehen ist, dessen eine Bohrung für den Kathodenstiel, die andere für

das Gasableitungsrohr dient. Das Rohr mündet in einer pneumatischen Wanne unter dem Gasmessrohr, das den überschüssigen Wasserstoff aus der Versuchstonzelle auffangen soll. Die Kathodenflüssigkeit setzt sich zusammen aus doppeltnormaler Salzsäure und 2,17 gr *p*-Aminophenylarsinsäure. Da das Molekulargewicht von

$$NH_2 \cdot C_6 H_4 - As\begin{matrix} =O \\ -OH \\ -OH \end{matrix} \quad 217$$

in runden Zahlen beträgt, so ist die angewandte Menge gerade $^1/_{100}$ Mol. Der Anodenraum besteht aus einem dickwandigen Becherglase oder einem Stutzen. Als Anodenflüssigkeit dient 2*n*-Salzsäure, als Anode eine Bleischlange, die zum Zwecke der Kühlung von Leitungswasser durchströmt ist. In den elektrischen Stromkreis ist eingeschaltet ein grosser Wasserzersetzungsapparat, ein Widerstand und ein Ampermeter. Die Temperatur wird im Anodenraum gemessen und soll möglichst niedrig bleiben. Die Tonzelle muss vollständig luftdicht abgeschlossen werden, denn sonst sind nicht nur die Messungen illusorisch, sondern es tritt auch Oxydationdes entstandenen *p*-Aminophenylarsins zum Arsenoanilin schon während des Versuches ein. Die Elektrolyse wurde nach je 6 Minuten unterbrochen und die entwickelten Mengen Wasserstoff im Wasserzersetzungsapparat und in der Gasmessröhre verglichen. Die Zeit ist so bemessen und die Gasmenge durch genaue Beobachtung so reguliert, dass im Wasserzersetzungsapparat genau 100 cm^3 erhalten werden; dann ergibt die Differenz der Wasserstoffmengen gerade Prozente der Wasserstoffausnützung, welche mit der durch Wägung bestimmten Stoffausbeute in Vergleich gebracht werden können.

Um einen Überblick über den Verlauf der Reduktion an den verschiedenen Kathoden zu gewähren, stellte ich jede Serie in einer Tabelle zusammen:

2,17 gr Arsanilsäure
in 25 cm^3 2*n*-Salzsäure.
Stromstärke 2 Amper.

Kathode, ihre Oberfläche u. Stromdichte	Zahl der Reduktions-versuche	cm^3 und % d. Wasserstoff-ausnützung	gr und % der Stoffausbeute an Arsenoanilinchlorhydrat	Aussehen der Kathode	Aussehen des Elektrolyten
Bleikathode 25,9 cm^2 0,07 A/cm^2	20	250 cm^3 = 37 % der Theorie	0,75 gr = 36,9 % der Theorie	dunkel bis schwarz klebrig	klare Flüssigkeit
Kupferkathode 21,0 cm^2 0,095 A/cm^2	20	221,2 cm^3 = 32,87 %	0,70 gr = 35 %	do.	gelblich-grün
Amalgamierte Bleikathode 23,8 cm^2 = 0,084 A/cm^2	17	484,8 cm^3 = 72,02 %	1,4 gr = 70%	blank	klar
Amalgamierte Zinkkathode 25,1 cm^2 = 0,079 A/cm^2	17	548,6 cm^3 = 81,54 %	1,6 gr = 80 %	blank	klar
Quecksilber-kathode 10,99 cm_2 0,181 A/cm^2	14	491,2 cm^3 = 73,07 %	1,4 gr = 70 %	blank	klar

Die Berechnung der Wasserstoffausnützung beruht auf folgender Überlegung: 217 gr Arsanilsäure verlangen zur Bildung des *p*-Aminophenylarsins nach der Gleichung $NH_2 - C_6H_4AsO_3H_2 + 6H = NH_2 - C_6H_4 - AsH_2 + 3H_2O$ — 6 Farad und $6H = 3$ Mol H_2 oder 3×22412 $cm^5 = 67232$ cm^3.

$^1/_{100}$ Mol Arsanilsäure verlangt somit 672,32 cm^3 Wasserstoff.

Die Berechnung der Ausbeute an Arsenoanilinchlorhydrat, welches nachträglich durch den Luftsauerstoff entstanden ist, beruht darauf, dass 2 Mol. des salzsauren Aminophenylarsins gerade 1 Mol. salzsaures Arsenoanilin geben, wie aus der Gleichung ohne weiteres zu ersehen ist: $2HCl \cdot NH_2 — C_6H_4AsH_2 + O = HCl \cdot NH_2 — C_6H_4As = AsC_6H_4NH_2 \cdot HCl + H_2O$.

Der Katholyt stellte eine klare Flüssigkeit dar, welche salzsaures *p*-Aminophenylarsin neben unveränderter Arsanilsäure in Lösung enthält. Die weitere Bearbeitung dieser Flüssigkeit geschieht nach zwei verschiedenen Methoden, je nachdem es sich um die Bestimmung der Stoffausbeute oder um die Isolierung des Aminophenylarsins oder eines seiner Salze handelt.

Für die Bestimmung der Stoffausbeute lässt man die Lösung einfach an der Luft unter gelegentlichen Umschütteln stehen, so lange noch ein Niederschlag von Arsenoanilinchlorhydrat ausfällt, was in der Regel mehrere Tage dauert. Beschleunigung durch Luftdurchsaugen empfiehlt sich.

Der Niederschlag von Arsenoanilinchlorhydrat wird abgesaugt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet (er zersetzt sich in der Wärme unter Dunkelfärbung) und gewogen. Der Niederschlag war stets bei Anwendung von quecksilberhaltigen Kathoden rötlich bis orange gefärbt, während das an einer Bleikathode erhaltene Produkt rein hellgelb aussieht.

Handelt es sich darum, das *p*-Aminophenylarsin selbst zu isolieren, so ist natürlich jede Oxydation der Kathodenflüssigkeit zu vermeiden; man muss alle Operationen unter Luftausschluss, in einer Leuchtgasatmosphäre ausführen.

Zur Isolierung und Reindarstellung des Arsins, das als Belegstück für meine Auffassung des Reduktionsprozesses wichtig war, stellte ich Versuche an amalgam. Zinkkathoden unter Anwendung von je 4,34 gr Arsanilsäure an. Nach beendeter Reduktion wurde der Elektrolyt in einer Wasserstoff- oder Leuchtgasatmosphäre alkalisch gemacht, mit Wasserdampf im Vakuum abdestilliert und die im Destillat sichtbaren schweren Oeltropfen mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterbleibt das Arsin als farbloses Oel von Sd. 133.5° unter 13 mm Druck; es oxydiert sich ausserordentlich leicht und rasch an der Luft und wird nur mit Mühe in vollkommen farblosem Zustande erhalten.

Analyse des *p*-Aminophenyarsins (nach Pringsheim)

I. 0.2047 gr Substanz gaben 0.1867 gr $Mg_2 As_2 O_7$ = 0.0902 gr As
II. 0.2033 „ „ „ 0.1861 „ „ = 0.0898 „

Berechnet für:	Gefunden;
$NH_2 \cdot C_6 H_4 As H$	I. 44.06 %
As 44.37 %	II. 44.17 %

Was nun die Reduktionskraft der verschiedenen Kathoden betrifft, so geht aus der Tabelle klar hervor, dass die amalgamierte Zinkkathode die grösste Leistungsfähigkeit aufweist; Quecksilberkathoden und amalgamierte Bleikathoden stehen etwa im gleichen

Rang, oder etwas unter der amalgamierten Zinkkathode, und als am wenigsten brauchbar erweisen sich die ebenfalls etwa im gleichen Rang stehenden Bleikathoden und Kupferkathoden.

Serie II. alkoholisch-salzsaure Lösung.

Die Blei- und die Kupferkathode überzogen sich bei der vorigen Serie immer mit einer schwarzen, klebrigen nach Arsin riechenden Schicht, welche die Kathoden unwirksam machte. Das kommt davon her, dass an diesen Kathoden die Reaktion so lange Zeit braucht, dass der Kathodenraum an Säure sehr verarmt, und dass infolge der allmählich eintretenden Neutralisation die schwache Base *p*-Aminophenylarsin[1]) auf der Kathode ausfällt. Es wurde, um die Ausscheidung zu vermeiden, zum Katholyten Alkohol zugesetzt unter sonst unveränderten Bedingungen.

4 cm³ konzentrierte Salzsäure (entsprechend dem Gehalt der 25 cm³ 2 *n*-Salzsäure), 18 cm³ Alkohol und 3 cm³ Wasser + 2,17 gr Arsanilsäure waren diesmal die Zusammensetzung des Elektrolyten im Kathodenraum. Der Wasserzusatz ist notwendig zur Lösung der Arsanilsäure. Die nachstehende Tabelle soll die Versuche der Serie II vor Augen führen:

2,17 gr Arsanilsäure in 4 cm³ konzentrierter Salzsäure, 18 cm³ Alkohol, 3 cm³ Wasser mit 2 Amper.

Kathode, ihre Oberfläche u. Stromdichte siehe Tab. I	Zahl der Reduktions-versuche	cm³ und % d. Wasserstoff-ausnützung	gr und % der Stoffausbeute anArsenoani-linchlorhydrat	Aussehen der Kathode	Aussehen des Elektrolyten
Bleikathode	20	292,0 cm³ = 43,5 %	0,9 gr = 44.3 %	dunkel aber nicht klebrig	klar
Kupferkathode	22	243,8 cm³ = 36,16 %	0,76 gr = 36 %	„	„
Amalgamierte Bleikathode	17	530,6 cm³ = 78,86 %	1,7 gr = 83,7 %	matt-klar	„
Amalgamierte Zinkkathode	15	483,8 cm³ = 71,87 %	1,4 gr = 70 %	„	„
Quecksilber-kathode	14	480,8 cm³ = 71,43 %	1,4 gr = 70 %	„	„

[1]) Chem. Ztg. 1912. 1099. D.R.P. 251571. C. 12. II. 1415.

Der Alkoholzusatz hat die klebrigen Ausscheidungen auf den Kathoden wesentlich heruntergesetzt und dadurch die Ausbeuten an den nicht amalgamierten Bleikathoden und Kupferkathoden ein wenig verbessert; die dunkle Farbe rührt wohl hauptsächlich vom Rauhwerden der Kathode her. Beim amalgamierten Zink ist die Ausbeute um 10 % heruntergegangen.

Serie III. wässerig-schwefelsaure Lösung.

Die Apparatur und sonstigen Bedingungen waren wie in der Serie I, nur werden statt Salzsäure je 25 cm³ 2-*n.* Schwefelsäure verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

2,17 gr Arsanilsäure in 25 cm³
2-*n.* Schwefelsäure (mit 2 Amper).

Kathode, ihre Oberfläche u. Stromdichte siehe Tab. I	Zahl der Reduktionsversuche	cm³ und % d. Wasserstoffausnützung	gr und % der Stoffausbeute an Arsenoanilinsulfat.	Aussehen der Kathode	Aussehen des Elektrolyten
Bleikathode	12	65 cm³ = 9,6 %	0,2 gr = 9,2 %	Die Kathoden waren mit einem weissen krystallin. Niederschlag überzogen.	weisser kryst. Niederschlag
Kupferkathode	14	35,6 cm³ = 5,3 %	0,1 gr = 4,7 %		unreiner gelblicher Nieder.
Amalgamierte Bleikathode	18	221,2 cm³ = 33 %	0,76 gr = 35 %		weisser kryst. Niederschlag
Amalgamierte Zinkkathode	22	276,8 cm³ = 41,2 %	0,95 gr = 42 %		„
Quecksilberkathode	20	249 cm³ = 37,1 %	0,90gr = 41,7 %		„

Die Ausbeuten an Wasserstoff entsprechen denjenigen an festem Stoff ziemlich genau, aber beide sind in der schwefelsauren Lösung bedeutend schlechter, denn das schwefelsaure *p*-Aminophenylarsin ist in Wasser oder viel mehr in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, fällt aus und macht die Kathoden unwirksam. Der weisse Niederschlag wurde direkt abgesaugt, gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet:

Analyse (nach Pringsheim)

0·2236 gr Substanz gaben 0·1400 gr $Mg_2 As_2 O_7$ = 0·0630 gr As
0·2629 gr „ „ 0·1954 gr $BaSO_4$ = 0·0318 gr S

Berechnet für $NH_2 \cdot C_6H_4 - As H_2 \cdot H_2SO_4$;		Gefunden:
As	28·18 %	28·17 %
S	12·36 %	12·08 %

Selbstverständlich kann die Analyse keinen Aufschluss darüber geben, ob das Arsinsulfat teilweise durch Oxydation in das Sulfat des *p*-Arsenoanilins übergegangen ist.

Serie IV. verschiedene Stromdichten.

2.17 gr Arsanilsäure in 25 cm³ wässriger 2-*n*. Salzsäure an Bleikathoden.

Kathode und Stromdichte	Stromstärke in Amper	cm³ und % Wasserstoffausnützung	gr und % der Stoffausbeute an Arsenoanilinchlorhydrat	Aussehen der Kathode	Aussehen des Elektrolyten
Bleikathoden 0,019 A/cm²	0.5	161,6 cm³ = 24 %	0,51 gr = 24.8 %	dunkel	klar
0.038 A/cm²	1	152,6 cm³ = 22.7 %	0,50 gr = 24 %	blank	„
0,076 A/cm²	2	232,4 cm³ = 35 %	0,65 gr = 34 %	„	„
0,114 A/cm²	3	365,6 cm³ = 54,4 %	1,1 gr = 54.2 %	„	„
Amalgamierte Bleikathode 0,126 A/cm²	3	497,6 cm³ = 74 %	1,48 gr = 73 %	„	„
0,126 A/cm² extra (4cm³konz.HCl 18 cm³ Alkohol 3 cm³ Wasser)	3	456,8 cm³ = 68 %	1,36 gr = 67 %	„	„

Die niedere Stromdichten verursachten eine viel schlechtere Wirksamkeit der nicht amalgamierten Kathoden. Die höhere Stromdichte mit oder ohne Alkoholzusatz hat bei Anwendung der amalgamierten Kathoden keine Bedeutung, dagegen zeigt die Bleikathode eine wesentliche Besserung, indem die Ausbeute von 36.9 % in der Serie I auf fast 55 % der Theorie in der Serie IV gestiegen ist. Was die Anwendung konzentrierter Säuren anbelangt, so haben die Versuche gezeigt, dass die Reduktion im allgemeinen viel schlechter verläuft und die Produkte dank der Einwirkung der starken Säuren verändert werden und dunkles Aussehen besitzt.

5. Einfluss der Temperatur auf die Reduktion der Arsinsäuren.

Im Voraus sei bemerkt, dass eine Erwärmung des Elektrolyten stets zu einer Spaltung der Arsinsäuremolekel und damit zu ganz anderen Endprodukten führt. Ich konnte in den meisten Fällen bei der Reduktion der verschiedenen Arsinsäuren, sobald die Temperatur 30—40° überstieg, Spuren von Arsensäure oder arseniger Säure nachweisen, trotzdem die Säuren an sich sehr beständig sind und erst beim Kochen in Autoklaven eine grössere oder kleinere Spaltung aufweisen[1]).

Die grösste Beständigkeit besitzt, wie *Ehrlich* und *Bertheim*[2]) zeigten, gerade die Arsanilsäure. Ich habe mich durch das Experiment von der Richtigkeit dieser Angaben überzeugt, denn es gelang mir nicht auch nach 24-stündigem Erhitzen einer Lösung von Arsanilsäure in verd. Salzsäure am Rückflusskühler irgend welche Spaltungsprodukte zu entdecken. Bei der elektrolytischen Reduktion dagegen lässt sich bei höherer Temperatur Anilin und arsenige Säure im Elektrolyten nachweisen bei einem Verbrauch von 471 cm^3 Wasserstoff für $^1/_{100}$ Mol. Arsanilsäure. Die Anordnung dieses Versuches war gleich wie sonst mit dem Unterschiede, dass der elektrolytische Apparat in ein kochendes Wasserbad gesteckt wurde. Im Anodenraum wurde fortwährend die Temperatur beobachtet. Der Verbrauch an Wasserstoff betrug in den ersten 6 Minuten 33,8% bei 86.°0 C, stieg dann auf 87,6% bei 91.°0, dann auf 90% bei 100° und schliesslich sank er bis auf Null. Im Elektrolyten konnte man, wie schon erwähnt, ausser Anilin nichts nachweisen. Es bleibt also nur eine Möglichkeit zur Erklärung des Vorganges, dass die Arsanilsäure zu Anilin und Arsenwasserstoff reduziert worden ist nach folgender Gleichung:

$$\text{I. } NH_2 \cdot C_6H_4 \overset{H\,|\,H}{-} As\!\left\langle \begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_5 + As\!\left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

$$\text{II. } As\!\left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. + 3\,H_2 = AsH_3 + 3\,H_2O$$

---

[1]) E. Schmitz B. 47, 363—370 (1914).
[2]) B. 40, 3292.

Diese Gleichung würde auf 1 Mol. Arsanilsäure 8 Atome Wasserstoff, entsprechend 892,48 cm^3 H_2 auf $^1/_{100}$ Mol. Arsanilsäure verlangen: der beobachtete Gesamtverbrauch betrug nur etwa die Hälfte, weil die arsenige Säure nicht quantitativ reduziert wird. Der Versuch wurde wiederholt, um den Arsenwasserstoff durch die Marsh'sche Probe nachzuweisen; in der Tat konnte ich sehr leicht einen Arsenspiegel erhalten. Ein Parallelversuch mit arseniger Säure ergab auch, dass die letztere an der vorher angewandten Bleikathode zu Arsenwasserstoff reduziert wurde.

---

6. Reduktionsversuche mit *p*-Aminophenylarsinsäure in alkalischer Lösung.

Weder bei Gegenwart von Natriumcarbonat noch in mit Natronlauge oder mit Ammoniak versetzter Lösung findet irgend eine Reduktion statt.

---

7. Isolierung des salzsauren *p*-Aminophenylarsins.

Ich habe gelegentlich beobachtet, dass durch Zusatz von Kochsalz zu der nach der elektrolytischen Reduktion der Arsanilsäure erhaltenen klaren Lösung, das salzsaure Aminophenylarsin direkt ausfällt. Bei einzelnen Reduktionsversuchen erhält man auch im Kathodenraum entweder auf den Elektroden oder an der Tonzelle weisse krystallinische Ausscheidungen, die sich an der Luft sehr rasch gelb färben. Die Reindarstellung des Salzes gelingt viel sicherer mit Hilfe von Kochsalz. Man versetzt zu diesem Zwecke den Elektrolyten, den man z. B. an einer amalgam. Zinkkathode erhalten hat, mit 5*n*-Kochsalzlösung, worauf sich das $NH_2 \cdot C_6H_4 — AsH_2 \cdot HCl$ in Form schöner, schneeweisser Nädelchen am Boden des Becherglases sofort absetzt. Es verwandelt sich an der Luft langsam in das salzsaure Arsenoanilin $HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As = AsC_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Bei einem derartigen Versuch fand ich einen Wasserstoffverbrauch von 72·92 % und erhielt eine Stoffausbeute an

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2 \cdot HCl$ von 73 %, womit die Vollständigkeit der Ausscheidung dieses Chlorhydrats durch den Kochsalzzusatz erwiesen ist.

Analyse:

0,2237 gr Substanz gaben 0,1671 $Mg_2As_2O_7$ = 0,0807 gr As
0,2791 gr Substanz gaben 0,2027 gr Ag Cl = 0,0499 gr Cl.

Berechnet:

für $NH_2C_6H_4AsH_2HCl$		Gefunden:
As	36·49 %	36·08 %
Cl	17·27 %	17·89 %

Eine partielle Umwandlung des *p*-Aminophenylarsinschlorhydrats in *p*-Arsenoanilinchlorhydrat würde sich freilich durch die Analyse nicht verraten.

---

8. Darstellung von *p*-Aminophenylarsenoxyd.

Um das als Zwischenprodukt der Reduktion gesuchte *p*-Aminophenylarsenoxyd kennen zu lernen stellte ich es nach den Angaben von *Ehrlich* und *Bertheim*[1]) dar. Man löst 60,5 gr Arsanilsäure in 1160 cm³ Wasser und 160 cm³ 2 *n*-Natronlauge und fügt 16 gr Kaliumjodid und 416 cm³ verd. Schwefelsäure (1 Vol H_2SO_4 auf 5 Vol H_2O) zu. Nun wird in mässigem Strome (etwa 200 Blasen pro Minute) Schwefeldioxyd eingeleitet, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. Nach 6 Stunden unterbricht man die Operation und lässt nun, ohne auf einen etwa vorhandenen Niederschlag Rücksicht zu nehmen, unter kräftigem Rühren mit der Turbine und Kühlung mit Kältemischung zur Flüssigkeit konzentriertes Ammoniak tropfen; die Temperatur ist dabei unterhalb + 10° zu halten. Bei der Annäherung an den Neutralisationspunkt beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes. Man setzt aber so lange Ammoniak zu bis die Masse stark alkalisch reagiert (ca. 230—250 cm³ konz. Ammoniak). Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt, die Mutterlauge gesondert aufgefangen, der Niederschlag mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und auf Ton-

[1]) B. 43. 921 (1910).

platten im Exsiccator getrocknet. Man hüte sich vor den Stäubchen der trockenen Substanz, da sie die Schleimhäute heftig reizen. Ausbeute etwa 50 gr ca. 71 % der Theorie.

Um die Substanz völlig rein zu erhalten, löst man 27 gr Rohprodukt in 220 cm³ Wasser und 180 cm³ 2-*n*-Natronlauge, schüttelt mit Aether durch, filtriert die wässrige Schicht sorgfältig und versetzt sie mit 108 cm³ 5*n*-Ammoniumchloridlösung. Es entsteht eine starke weisse Trübung, die sich beim Stehen in prachtvolle glasglänzende Prismen verwandelte. Diese werden abgesaugt, ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute 19—23 gr. Der Körper entspricht der Formel $NH_2 - C_6H_4 - AsO \cdot 2H_2O$ und schmilzt unglatt von 80—100°; er verliert sein Krystallwasser leicht und schmilzt dann bei 185—186°.

---

9. Elektrolytische Reduktion des *p*-Aminophenylarsenoxyds in salzsaurer Lösung.

Serie V.

2.19 gr *p*-Aminophenylarsenoxyd in
25 cm³ 2*n*-Salzsäure (Suspension)
Stromstärke 2 Amper.

Kathode, ihre Oberfläche u. Stromdichte Tab. I	Zahl der Reduktionsversuche	cm³ und % d. Wasserstoff ausnützung	gr und % der Stoffausbeute an Arsenoanilinchlorhydrat	Aussehen der Kathode	Aussehen des Elektrolyten
Bleikathode	20	350 cm³ = 78,1 %	2 gr = 99 %	rein	gelber Nd.
Kupferkathode	11	66 cm³ = 14,7 %	0,6 gr = 30 %	schwarz	„
Amalgamierte Bleikathode	13	291,2 cm³ = 64,9 %	1,7 gr = 93,7 %	blank	„
Amalgamierte Zinkkathode	17	289,8 cm³ = 64,5 %	2,1 gr = 100 %	„	„
Quecksilber-Kathode	26	446 cm³ = 100 %	2,1 gr = 100 %	„	klare Flüssigkeit des HCl-Arsins

Die Elektrolysen der Serie V wurden wie die vorherigen messend verfolgt. Es wurde eine Suspension des *p*-Aminophenyl-

arsinoxyds angewandt, weil sich die Substanz in kalter Salzsäure wenig löst, beim längeren Stehen in 2 *n*-Salzsäure sich in das *p*-Aminophenylarsenchlorür[1]) verwandelt und beim Erhitzen mit Salzsäure ganz zersetzt wird[2]). Ungeachtet des Umstandes, dass das Arsinoxyd nur unvollkommen gelöst war, geht die Reduktion mit grosser Leichtigkeit vor sich. Als Endprodukt bekam ich aber nicht das *p*-Aminophenylarsin, sondern das *p*-Arsenoanilinchlorhydrat. Eine Ausnahme davon machte, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, die Reduktion an der Quecksilberkathode, wo das entstandene Arsenoanilin noch weiter bis zum Arsin reduziert worden ist. Die folgenden Gleichungen sollen den Vorgang an den ersten vier Kathoden veranschaulichen:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 - AsO + 4H \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 - AsH_2 + H_2O$$

Das gebildete Arsin kondensierte sich unter Wasseraustritt sofort während seiner Bildung mit dem noch vorhandenen unveränderten Arsinoxyd zu Arsenoanilin:

$$NH_2 \cdot C_6H_4\text{-}AsO + H_2As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As{=}As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

Die Gesammtgleichung lautet demnach:

$$2\,NH_2 - C_6H_4AsO + 2\,H_2 = NH_2 - C_6H_4 - As{=}As - C_6H_4 - NH_2 + 2\,H_2O$$

Nur an der Quecksilberkathode reduzierte sich das Arsenoanilin weiter:

$$NH_2 - C_6H_4\,As = As\,C_6H_4 \cdot NH_2 + 2\,H_2 = 2\,NH_2 \cdot C_6H_4 - AsH_2$$

Ich erhielt eine klare Lösung, die erst an der Luft Arsenoanilinchlorhydrat ausschied, und die Stoffausbeute stimmt mit dem Wasserstoffverbrauch genau überein. Der Wasserstoffverbrauch beträgt demnach auf 2.19 gr des Dihydrats, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO \cdot 2\,H_2O$, nur 224,12 cm^3; berechnet man den Wasserstoffverbrauch nach der ersten Gleichung, so würde er 448,24 cm^3 ausmachen. Unter Zugrundelegung dieser Zahl ist die obige Tabelle berechnet: daher die scheinbare Unstimmigkeit, dass der Wasserstoffverbrauch immer annähernd nur die Hälfte dessen ausmacht, was gemäss der erhaltenen Stoffausbeute erwartet würde. Aus dem Verlaufe dieser Versuche ist zu entnehmen, dass die Reduktion des *p*-Aminophenylarsenoxyds mit grosser Leichtigkeit verläuft, und zwar

[1]) A. Bertheim B. 44. 1070 (1911).
[2]) Ehrlich und Bertheim. B. 43. 923 (1910).

leichter als die Reduktion der *p*-Aminophenylarsinsäure. Deshalb kann das Oxyd bei der Reduktion der Arsanilsäure nicht als Zwischenprodukt gefasst werden.

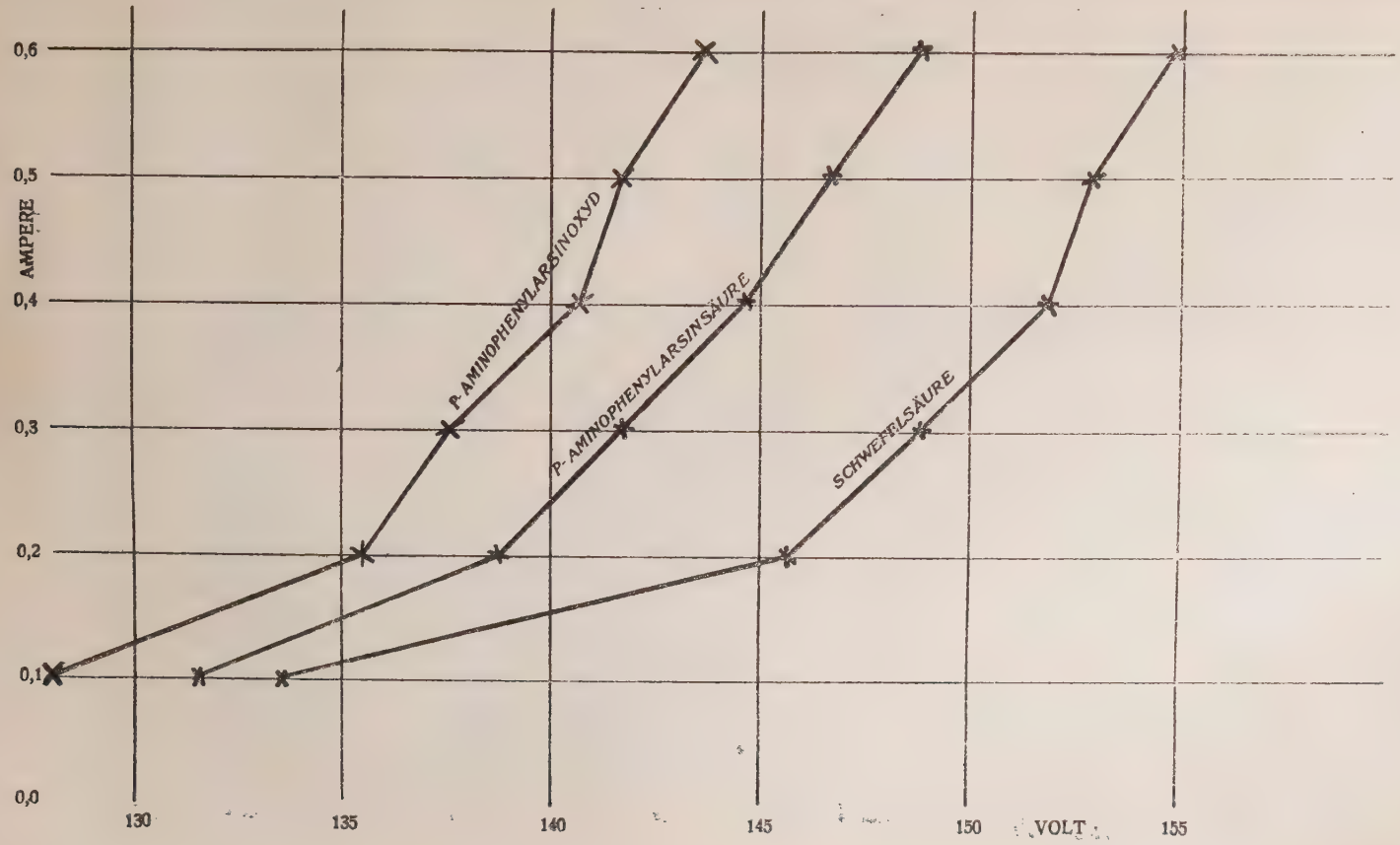
Um aber die durch obige Beobachtungen nur auf qualitativem Wege gezogenen Schlüsse noch besser zu stützen, habe ich durch Potentialbestimmungen die Reduzierbarkeit der beiden Stoffe verglichen.

10. Kathodenpotentiale.

Die angewandte Methode beruht auf dem Prinzipe der Kompensation, indem man von einem Stöpselrheostaten eine elektromotorische Kraft abzweigt, welche der zu messenden E. M. K. gleich ist. Die Anordnung unterschied sich insofern von den allgemein üblichen, als statt des Kapillarelektrometers ein empfindliches Zeigergalvanometer verwendet wurde. Die Spannungen am Rheostaten wurden statt mit dem Normalelement mit einem Präzisionsvoltmeter kontrolliert. Es wurde je ein hundertstel Mol ($^1/_{100}$) der *p*-Aminophenylarsinsäure und des *p*-Aminophenylarsenoxyds in 50 cm³ 2 *n*-Schwefelsäure gelöst und zur Untersuchung gebracht, indem das Potential der Schwefelsäure für sich auch untersucht worden ist.

p-Aminophenylarsenoxyd $^1/_{100}$ Mol. in 2 *n*-Schwefelsäure t = 18° Stromlos (graues Platin) + 0.30 Volt		*p*-Aminophenylarsinsäure $^1/_{100}$ Mol in 2 *n*-Schwefelsäure t = 18° Stromlos + 1,326 Volt	
Stromstärke	**Potential**	**Stromstärke**	**Potential**
0,1 Amper	1,285	0,1 Amper	1,326
0,2 „	1,366	0,2 „	1,397
0,3 „	1,387	0,3 „	1,428
0,4 „	1,417	0,4 „	1,448
0,5 „	1,428	0,5 „	1,468
0,6 „	1,448	0,6 „	1,489
2 *n*-Schwefelsäure		Stromlos + 1,530 Volt	
0,1 Amper	1,340	0,4 Amper	1,519
0,2 „	1,458	0,5 „	1,530
0,3 „	1,489	0,6 „	1,550

Die angeführten Zahlen der Potentialdifferenzmessungen sollen noch besser durch die Kurvenzeichnung veranschaulicht werden.


0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
AMPERE
P-AMINOPHENYLARSINOXYD
P-AMINOPHENYLARSINSÄURE
SCHWEFELSÄURE
130
135
140
145
150
VOLT
155

11. Elektrolytische Reduktion des *p*-Aminophenylarsenoxyds in alkalischer Lösung an einer Bleikathode.

Die Versuchsanordnung und die Bedingungen sind die gleichen wie vorher; nur dienen als Elektrolyt an Stelle von Salzsäure 25 cm³ 2 *n*-Natronlauge. Nach acht gemessenen Einzelversuchen sank die Wasserstoffausnützung auf O herunter. Der Gesamtverbrauch an Wasserstoff betrug 273,8 cm³, also etwas mehr als die Hälfte der nach der Gleichung

$$2\ NH_2 \cdot C_6H_4 - AsO + 2\ H_2 =$$
$$NH_2 \cdot C_6H_4\,As = As - C_6H_4 \cdot NH_2 + 2\,H_2O$$

theoretisch berechneten Menge; die Ausbeute an Arsenoanilin ist die theoretische. Der Vorgang ist demnach der gleiche wie bei den Reduktionen in saurer Lösung. Im Gegensatz zur Arsanilsäure verläuft die Reduktion des *p*-Aminophenylarsenoxyds in alkal. Lösung sehr gut und zwar in der Hälfte der Zeit, die für die Reduktion in salzsaurer Lösung notwendig ist. Die erhaltene Arsenoanilinbase sieht hellgelb aus und nimmt erst beim Ansäuren mit Salzsäure die schöne gelbe Farbe des Chlorhydrats an.

---

12. Darstellung der Phenylarsinsäure. [1])

21,7 gr Arsanilsäure werden in 100 cm³ Wasser uud 26 cm³ Salzsäure (1,12) gelöst und unter Turbinieren und Kühlen mit 33,5 cm³ 3 *n*-Nitritlösung diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wird in eine Lösung von 53 gr technischen Natriumhypophosphit und 65 cm³ Salzsäure (1,12) in 100 cm³ Wasser eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 2° steigen soll. (Ich arbeitete mit Kältemischung.) Die Stickstoffentwicklung beginnt alsbald und ist nach ca. 3—4stündigem Digerieren bei 2° bis 5° vollständig beendigt. Man filtriert nun von einem geringfügigen Niederschlag in 125 cm³ 25% Ammoniak hinein und schlägt durch Zusatz von 50 gr krystall. gelösten Bariumchlorid in 150 cm³ Wasser Phosphorsäure

[1]) Bertheim B. 41, 1855 (1903), vergl. auch La Coste, Michaelis Ann. 201, 203. H. Bart, D.R.P. 250264; C. 1912 II 882.

und phosphorige Säure nieder. Das Filtrat von den Bariumsalzen wird mit Essigsäure (konz.) neutralisiert und mit überschüssigem Zinkacetat gefällt. (Ich bereitete Zinkacetat aus Zinkkarbonat mit verd. Essigsäure); unterphosphorige Säure bleibt in Lösung, während phenylarsinsaures Zink ausfällt. Der ausgewaschene Niederschlag des letzteren wird mit 350 cm^3 Wasser und 200 cm^3 Sodalösung (enthaltend 21,2 gr Natriumkarbonat) umgekocht und vom Zinkkarbonat abgesaugt; (ich wiederhole die letzte Operation 2 bis 3 Mal bis sicher alles Zinkkarbonat entfernt ist.) Das Filtrat versetzt man mit 21,8 cm^3 konz. Schwefelsäure und dampft unter Zusatz von Tierkohle zur Krystallisation ein. Ausbeute ca. 50 % der Theorie - Sm. 158—162°.

Die Darstellung der Phenylarsinsäure nach dieser Vorschrift gelingt ohne weiteres wenn man die Temperaturen genau wie angegeben reguliert, oder sogar etwas niederer herunterbringt. Besonders zu empfehlen ist, das erhaltene phenylarsensaure Zink zuerst zu trocknen und zu wägen, um nachher die Schwefelsäure genau entsprechend dem Gewichte des Zinksalzes abzuwägen; ein Überschuss an konz. Schwefelsäure macht das Präparat untauglich, wenn überhaupt noch etwas ausfällt.

---

13. Elektrolytische Reduktion der Phenylarsinsäure in alkoholisch-salzsaurer Lösung an verschiedenen Kathoden.

Serie VI.

Die elektrolytische Reduktion der Phenylarsinsäure verläuft wie die der Arsanilsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5-As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix} + 3H_2 = C_6H_5-AsH_2 + 3H_2O$$

Die Reaktionsbedingungen sind die gleichen. Der Elektrolyt setzt sich aus 2,02 gr = $^1/_{100}$ Mol Phenylarsinsäure, 4 cm^3 konz. Salzsäure, 16 cm^3 Alkohol und 5 cm^3 Wasser zusammen. Der Alkoholzusatz ist notwendig für die Auflösung der Substanz. Bezüglich

der Ausnützung des Wasserstoffs und der Ausbeute an Phenylarsin sowie des Verlaufes der Reduktion verweise ich auf folgende Tabelle:

Stromstärke 2 Amp.

Kathode und Stromdichte	Zahl der Reduktions Versuche	cm^3 und % der Wasserstoffausnützung	gr und % der Stoffausbeute an Arsin	Aussehen der Kathode	Reduktions Produkt
Bleikathode 0,077 A/cm^2	20	652,6 cm^3 = 97%	1,5 gr = 75 %	blank	Oel
Kupferkathode 0,095 A/cm^2	21	677,6 cm^3 = 100%	2,0 gr = 100 %	„	„
Amalg. Bleikat. 0,084 A/cm^2	18	670 cm^3 = 100%	2,0 gr = 100 %	„	„
Amalg. Zinkkat. 0,079 A/cm_2	16	634 cm^3 = 94,3%	1,45 gr = 72,5%	„	„
Quecksilberkathode	16	654,4 cm^3 = 97,3%	1,5 gr = 75 %	„	„
Bleischlange	15	539 cm^3 = 80,2 %	1,25 gr = 62,5 %	„	„

Da die primären Arsine kaum basische Eigenschaften besitzen, so ist klar, dass das Phenylarsin im Gegensatz zum Aminophenylarsin aus der sauren Lösung direkt als Oel sich abscheidet. Das Oel wird im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt und dann seine Eigenschaften, sowie der Siedepunkt bestimmt. Wie alle Arsine wirkt auch es stark reduzierend. Es stellt ein durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel dar mit einem unangenehmen, an Isonitril erinnernden Geruch. An der Luft oxydiert es sich zu Arsenobenzol nach folgender Gleichung:

$$2\ C_6H_5AsH_2 + O = C_6H_5 - As = As - C_6H_5 + H_2O$$

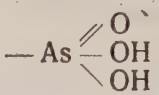
Es greift die Schleimhäute heftig an, und das Einatmen verursacht sogar Erbrechen. Diese Eigenschaften stimmen mit den von *Palmer* und *Dehn*[1]) beobachteten völlig überein. Der Siedepunkt liegt bei 55° unter 14 mm Druck.

Da das Arsenobenzol bekannt, und als fester Körper leichter zu charakterisieren ist, wurde das Phenylarsin am Luftsauerstoff (oder mit Wasserstoffsuperoxyd) in Arsenobenzol übergeführt. Es stellt schwach gelb gefärbte Krystalle dar, die bei 196,5° schmelzen.

[1]) B. 34. 3598 (1901) R. Kahn. Chem. Ztg. (1912) 1099.

14. Elektrolytische Reduktion der Phenylarsinsäure in alkalischer Lösung.

Wie zu erwarten war, findet auch mit Phenylarsinsäure in alkalischer Lösung keine Reduktion statt. Die Vermutung, dass die NH_2-Gruppe bei der Arsanilsäure von Einfluss auf die Reduzierbarkeit der Gruppe



sein könnte stellte sich somit als unzulässig heraus.

---

15. Darstellung der *o*-Nitrophenylarsinsäure nach H. Bart.[1])

Man löst 13,8 gr *o*-Nitranilin heiss in 50 cm^3 verd. Salzsäure (1 : 1), giesst auf ca. 100 gr Eis und giebt 8 gr Nitrit in 25 cm^3 Wasser zu. (Ich liess die Nitritlösung tropfenweise und bei kräftigem Turbinieren zufliessen.) Die klare Diazoniumlösung wird in 400 cm^3 ca. 18 % Natronlauge bei 50—60° rasch eingeführt. Beim Erkalten krystallisiert goldgelbes Nitroisodiazobenzolnatrium heraus.

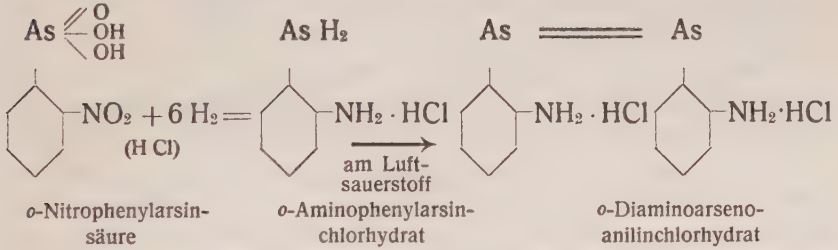
Ich brachte diese Diazoniumlösung (ohne das Salz in fester Form zu isolieren) mit 20 gr Arsentrioxyd und 24 gr Natronlauge in 100 cm^3 Wasser zusammen und erhitzte so lange in einer Porzellanschale, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Nun wird angesäuert, eingedampft und mit Aethylalkohol die gebildete *o*-Nitrophenylarsinsäure extrahiert.

Sie wird auf diese Weise schon nahezu chemisch rein erhalten. Zur völligen Reinigung krystallisierte ich sie aus Wasser um. Man bekommt schöne, weisse Nadeln, die sich an der Luft schwach gelb färben, in Alkohol und Wasser schwer löslich, in Aether dagegen unlöslich sind. Bei höherer Temperatur verpufft die Säure ohne vorher zu schmelzen.

[1]) D.R.P. 250264 vom 10. Aug. 1912. C. 12. II. 882.

16. Elektrolytische Reduktion der *o*-Nitrophenylarsinsäure in alkoholisch-salzsaurer Lösung.

Die Anordnungen zur messenden Verfolgung der Reduktion waren dieselben wie bei den früheren Versuchen. Statt eines Bleikolbens als Kathode wurde ein U-förmig gebogenes Bleirohr verwendet, so dass die Kühlung an der Kathodenoberfläche selbst ermöglicht wird. Die Anoden-Bleischlange ist mit dem U-Rohr der Kathode durch einen Schlauch verbunden, so dass das Wasser durch das ganze System durchfliessen und eine energische Kühlung bewirken kann. Die Beobachtungen zeigten nämlich, dass bei der Reduktion der Nitrosäuren eine höhere Temperatur unvermeidlich die Spaltung des Molekels veranlasst. Im ersten Reduktionsversuch betrug der Wasserstoffverbrauch 99,4 %; er sank langsam bis auf 0 % bei dem 32. Versuche herunter. Um die Arsensäuregruppe und die Nitrogruppe vollständig zu reduzieren, wären theoretisch erforderlich:



o-Nitrophenylarsinsäure — *o*-Aminophenylarsinchlorhydrat — *o*-Diaminoarsenoanilinchlorhydrat

12 Farad oder 6 Vol. Wasserstoff = 6×22·412 L. = 134472 cm³ oder für $^1/_{100}$ Mol 1344,72 cm³.

Verbraucht wurden 1111,6 cm³ gleich 82,6 % der Theorie. Der Elektrolyt sah gelb bis bräunlich aus und beim Durchsaugen von Luftsauerstoff fiel langsam das salzsaure Salz des *o*-Diaminoarsenobenzols aus. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Im trocknen Zustande stellt es ein grünlich-gelbes Pulver dar. Es greift in Form feiner Stäubchen die Schleimhaut heftig an. Der Stoff zeigt alle Eigenschaften der Arsenoverbindungen: er reduziert ammoniakal. Silbernitratlösung (Spiegelbildung), kuppelt mit alkal. β-Naphtollösung und als Chlorverbindung gibt er die typische Reaktion des Kupferchlorids am

Bunsenbrenner. Eine so ausgeführte Reduktion ergab an *o*-Diaminoarsenoanilin-chlorhydrat 1,65 gr = 82,5 % der theoretisch möglichen Ausbeute, was mit dem Wasserstoffverbrauch gut übereinstimmt.

Analyse: (nach Carius in Rohr oxydiert).

0,2308 gr Substanz gaben 0,1772 gr $Mg_2As_2O_7$ = 0,0856 As
0,2693 gr „ „ 0,1923 gr Ag Cl = 0,0476 Cl

berechnet für die *o*-Verb. der

$HCl \cdot NH_2 - C_6H_4As = AsC_6H_4NH_2 \cdot HCl$		Gefunden:
As	36·88 %	37·08 %
Cl	17·44 %	17·68 %

---

17. Reduktion der *o*-Nitrophenylarsinsäure in alkalischer Lösung.

Die Versuchsanordnungen waren die gleichen wie früher. Statt eines Bleikolbens wurde als Kathode ein Blei-U-rohr verwendet. Als Katholyt dient eine Lösung von 2,47 gr = $^1/_{100}$ Mol. *o*-Nitrophenylarsinsäure in 25 cm³ 2 *n*-Natriumacetallössung, als Anolyt nor-Dinatriumphophatlösung; die Stromstärke betrug 2 Amper.

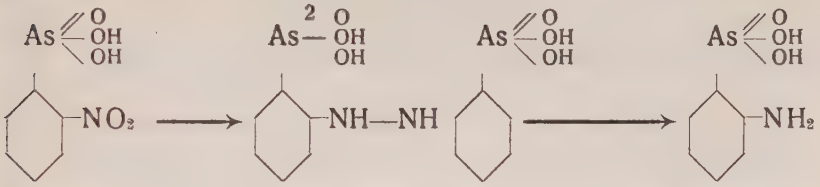
Der Gesammtverbrauch an Wasserstoff betrug in 16 Versuchen 678,4 cm³. Durch Einwanderung der Flüssigkeit vom Anoden- zum Kathodenraum vermehrte sich das Volumen des Katholyten von 25 cm³ auf 75 cm³. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fiel langsam ein amorphes schokoladebraunes Pulver aus. Ausbeute 0,5 gr.

Bei Wiederholung des Versuches unter Anwendung von norm. Natriumacetatlösung wurde der Wasserstoffverbrauch etwas geringer, nämlich 640,6 cm³ und 607 cm³; beim Ansäuern war aber der Niederschlag noch geringer.

Eine Kupferkathode, die die Wirksamkeit noch mehr herunter-setzen sollte ergab aber kein besseres Resultat.

Erst die Anwendung eines Platin-U-rohrs als Kathode zeigte so geringe Wirksamkeit, dass die Reduktion der Nitrogruppe in einer früheren Etappe festgehalten werden konnte.

Der erste Reduktionsversuch ergab in der Tat nur einen Verbrauch von 51,4 cm³ Wasserstoff, der langsam auf 3,4 beim 19. Versuch heruntersank. Insgesammt ergab der Versuch eine Ausnützung von 313,0 cm³ Wasserstoffgas und der Elektrolyt änderte sein Volumen nicht. Nun wurde zum Katholyten konz. Salzsäure tropfenweise bis zur schwach sauren Reaktion hinzugegeben, wobei sich ein hellbraunes Pulver ausschied; die Ausbeute betrug 1,20 gr. Das Pulver löst sich in Ammoniak und in konz. Säuren mit dunkelroter Farbe und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung. Die Analogie mit dem Verhalten des Nitrobenzols und der Nitrobenzoësäure[1]) führte zu der Annahme, dass die *o*-Nitrophenylarsinsäure in alkalischer Lösung zur Hydrazo- oder Aminophenylarsinsäure reduziert werde.



o-Nitrophenyl-arsinsäure — Hydrazobenzol-*o*, *o*'diarsinsäure — *o*-Aminophenyl-arsinsäure

Die Hydrazobenzol- *o*, *o*'-diarsinsäure kann vermutlich schon durch Luftsauerstoff in Azobenzol-*o*, *o*'-arsinsäure verwandelt werden.

In der Tat geht das hell-braune Pulver durch Oxydation in einen schokoladebraunen Körper über, welcher keine Reduktionswirkung mehr zeigte. Das erste hellbraune Produkt kann also nur die Hydrazobenzol-*o*, *o*'-diarsinsäure sein. Sie wurde zum Zwecke der Reinigung wiederholt in verd. Ammoniak gelöst und mit konz. Salzsäure sorgfältig wieder gefällt, bis der Körper möglichst hell erscheint. Vollständig farblos ist er wohl kaum zu erhalten, wegen seiner grossen Oxydierbarkeit an der Luft. Die Umlagerung der Hydrazobenzol-*o*, *o*'-diarsinsäure in das dem Hydrazobenzol entsprechende Benzidinderivat beim Behandeln mit

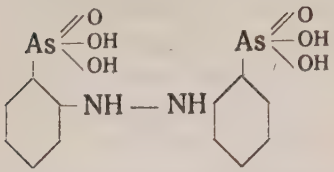
[1]) Strecker, Ann. 129, 134.

Säure gelang nicht. Die Molekel wird gesprengt und zersetzt sich unter Abscheidung von Arsen.

Analyse (nach Carius im Rohr oxydiert)

I. 0,2106 gr Substanz gaben 0,1511 gr $Mg_2 As_2 O_7$ = 0,0729 gr As
II. 0,2510 gr „ „ 0,1800 gr „ = 0,0870 gr „

Berechnet für:



As 34,72%

Gefunden:
I. 34,62 %
II. 34,66 %

Die Mutterlauge zeigte alle Reaktionen der *o*-Aminophenylarsinsäure[1]), die aber wegen ihrer kleinen Menge und wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser nicht in Krystallen isoliert werden konnte. Eine fraktionierte Krystallisation könnte bei Verarbeitung grösserer Mengen wohl zum gewünschten Ziele führen.

18. Darstellung der *p*-Nitrophenylarsinsäure.[2])

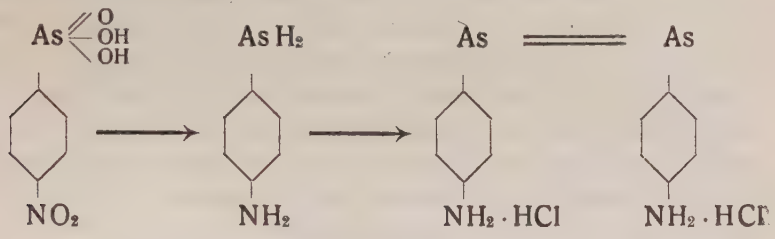
Die Darstellung der *p*-Nitrophenylarsinsäure ist mit einer Ausnahme dieselbe wie die der *o*-Nitrophenylarsinsäure. Es werden 13,8 gr *p*-Nitroanilin diazotiert und das Nitroisodiazobenzolnatrium dargestellt. (Siehe Seite 38.)

In diesem Falle wird das Salz in fester Form angewandt und weiter wie bei der Darstellung der *o*-Säure verfahren. Wendet man hier die Diazoniumlösung mit der Lösung des Natriumarsenits an und verkocht diese bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so wird während der Operation des Eindampfens die ganze *p*-Nitrophenylarsinsäure zersetzt unter Bildung einer schwarzen, harzigen Masse und die Ausbeute ist sehr schlecht. Man muss also die Ansammlung einer grossen Menge Flüssigkeit vermeiden. Die Ausbeute ist viel geringer als die der *o*-Nitrophenylarsinsäure. Die Substanz stellt sehr schöne Nädelchen dar, die so fein sind, dass sie sich zu grösseren zusammengeballten Kolonien vereinigen.

[1]) A. Bertheim, B. 44, 3304 (1911).
[2]) C. 12. II 882. D.R.P. 250264 von H. Bart.

19. Elektrolytische Reduktion der *p*-Nitrophenylarsinsäure in salzsaurer Lösung.

Die Reduktion der *p*-Nitrosäure verläuft analog derjenigen der *o*-Nitrosäure, unter Bildung des Arsins und darauf folgender Verwandlung in das bekannte, weiter oben beschriebene salzsaure *p*-Arsenoanilinchlorhydrat:



20. Elektrolytische Reduktion der *p*-Nitrophenylarsinsäure in alkalischer Lösung.

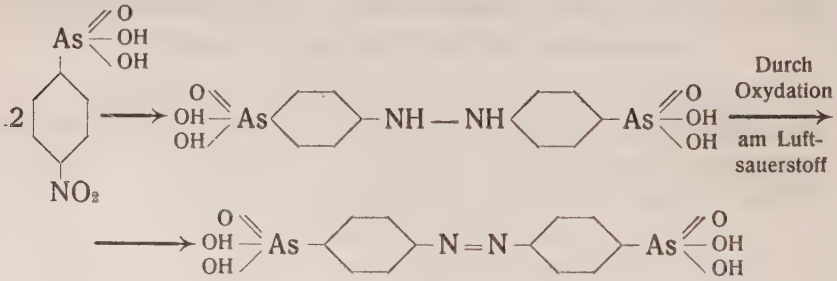
Als Katholyt dient eine Suspension von 2,47 gr *p*-Nitrophenylarsinsäure in 25 cm³ norm. Na-acetatlösung. Als Anolyt dient norm. Dinatriumphosphatlösung. Kathode ist ein Platin-U-Rohr, Anode eine Bleischlange; Stromstärke 2 Amper.

Der gesamte Wasserstoffverbrauch stellte sich auf 196,4 cm³. Nach Abschluss des Versuches fanden sich in der Tonzelle prachtvolle gelbe Kryställchen des Natriumsalzes der *p*-Nitrophenylarsinsäure, die grösstenteils unangegriffen geblieben war. Die Mutterlauge dagegen zeigte alle Reaktionen der Arsanilsäure, die nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Alkohol ausgezogen werden konnte.

Der Katholyt war zusammengesetzt aus 2,47 gr *p*-Nitrophenylarsinsäure + 20 cm³ 2 norm. Ammoniumhydroxyd + 10 cm³ 2 norm. Ammoncarbonatlösung; ich verwandte dieselben Elektroden wie in der vorigen Elektrolyse. Im Verlaufe von 11 Versuchen sank die Wasserstoffausnützung von 78 % auf Null; der Gesamtverbrauch betrug 446,2 cm³. Bei vorsichtigem Ansäuern des Elektrolyten mit konz. Salzsäure fiel eine geringe Menge eines braunen Pulvers

aus, das sich genau wie die Hydrazobenzol-*o*, *o'*-diarsinsäure verhielt.

Die Reduktionswirkung der Substanz war verschwunden nachdem sechs Stunden lang Luftsauerstoff durch den Elektrolyten durchgesaugt worden war: dabei verwandelt sich der hellbraune Niederschlag in ein dunkles braunes Pulver von Azobenzol-*p*, *p'*-diarsinsäure, die sich mit dem von *Karrer*[1]) auf chemischem Wege gewonnene Präparat als identisch erwies. Diese Säure ist leicht löslich in Ammoniak mit dunkelroter Farbe, ebenso in konz. Säuren, dagegen unlöslich in Wasser. Die Mutterlauge wurde eingedampft und das Zurückbleibende aus Wasser oder Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Dabei scheidet sich die bekannte Arsanilsäure in Schuppen aus. Die Ausbeute betrug 1,2 gr oder 55,2 % der Theorie; nach dem Wasserstoffverbrauch würde sich berechnen: $5\,H_2 = 1120{,}6\ cm^3$ für $^1/_{100}$ Mol; 446,2 cm^3 = ca. 40 %



21. Elektrolytische Reduktion der Kakodylsäure in saurer Lösung.

(Durch eine Elementaranalyse und Arsenbestimmung wurde die Kakodylsäure auf ihre Reinheit untersucht).

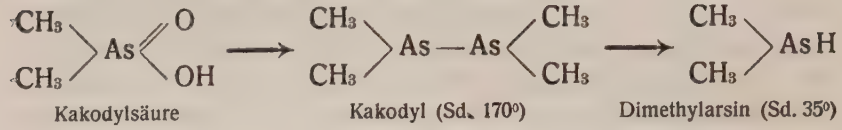
5,5 gr entsprechend $^1/_{25}$ Mol Kakodylsäure gelöst in 25 cm^3 2-nor. Schwefelsäure dienen als Katholyt; als Anolyt dient 2-norm. Schwefelsäure. In der Tonzelle steht eine Bleikathode in Form eines Kolbens von 25,9 cm^3 Oberfläche, so dass bei einer Strom-

[1]) B. 45. 2362.

stärke von 2 Amper eine Stromdichte von 0,077 A/qcm herrscht. Im Verlauf von 17 Einzelversuchen war der Wasserstoffverbrauch bis auf 534,8 cm^3 gestiegen. Beim Entleeren der Messröhre entwichen Gase, die in Berührung mit der Luft weisse, dichte Nebel bildeten und einen widrigen, Uebelkeit hervorrufenden Kakodylgeruch besassen. Am Boden der Tonzelle sammelte sich das Hauptprodukt der Reduktion als gelblich gefärbtes, durchsichtiges, leicht bewegliches Oel. Der Versuch wurde an einer noch besser arbeitenden Kathode, nämlich an amalgamiertem Zink ohne Gasmessung wiederholt. Nach dem Oeffnen der Tonzelle entflammte das Oel heftig und verbrannte mit einer blassblauen Flamme. Die weitere Untersuchung zeigte die volle Uebereinstimmung der Eigenschaften des Reduktionsproduktes mit dem von *Bunsen*[1]) entdeckten sogenannten Radikale-Kakodyl. Die Substanz stellt ein an der Luft gelblich werdendes, stark lichtbrechendes, in Wasser sehr wenig lösliches Oel von widrigem Geruch dar. Es verwandelt sich bei langsamem Luftzutritt unter Ausscheidung von dicken weissen Nebeln in das Kakodyloxyd, das sich an der Oberfläche der Kathode in Form schneeweisser Krystalle absetzt. Das Kakodyl gefriert unter 0° in schönen, eisähnlichen Krystallen. Konz. Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von schwefeliger Säure auf. In einem weitern Versuche wiederholte ich die Reduktion, liess aber die auftretenden gasförmigen Reduktionsprodukte durch ein System von 2 U-Röhren mit Wasser und 1 Chlorcalciumrohr in ein mit Hahn versehenes in Kältemischung stehendes Rohr gehen. Ich erhöhte die Stromstärke auf 5 Amper und erzielte dadurch im Reduktionsgefäss eine Temperatur von 55—60°. Wenn sich dabei das Dimethylarsin bilden sollte, welches nach den Angaben von *Palmer* und *Dehn*[2]) bei 36—37° siedet, so müsste es sich verflüchtigen und in dem stark abgekühlten Gefässe leicht kondensiert werden. In der Tat bekam ich im Kondensationsgefässe ein wenig farbloses, bewegliches Oel, das ähnliche Eigenschaften, wie das Kakodyl besitzt; es reduziert Silbernitrat schon in der Kälte sehr kräftig. Das Hauptprodukt aber, das Kakodyl,

[1]) Ann. 37. 41. 42. 57. 58. 46. 45.
[2]) B. 27. 1378. C 08. II. 850.

blieb infolge seines hohen Sd. (170°) in der Tonzelle zurück und konnte unter Luftabschluss herausgeholt und untersucht werden. Die Reduktion muss demnach gemäss folgender Gleichung verlaufen:



Kakodylsäure — Kakodyl (Sd. 170°) — Dimethylarsin (Sd. 35°)

22. Elektrolytische Oxydation der Kakodylsäure.

6,90 gr Kakodylsäure werden in genau 50 cm³ 4 *n*-Natronlauge gelöst (Messkolben) und in eine Bürette gefüllt. In 5 cm³ davon wird im Bunsen'schen Kohlensäurebestimmungsapparat CO_2 genau bestimmt. Der Rest 45 cm³ wird in einem schmalen, dickwandigen zylindrischen Gefäss oxydiert. Als Anode dient ein Platinblech von 7 cm² Oberfläche, als Kathode ein Platinnetz. Die Elektroden sind in Glasröhren eingeschmolzen, in dem Gummistopfen dicht eingesetzt in der Weise, dass die Anode sich in der Mitte des Netzes befindet und bis zum Boden des Gefässes reicht. Der Stopfen schliesst das Gefäss möglichst dicht ab und ist ausserdem noch mit einem Gasableitungsrohr versehen, das unter Wasser mündet; es wird dadurch ein Abschluss des Kolbeninhalts vom Kohlendioxyd der Atmosphäre erzielt. Da die Kakodylsäure in alkalischer Lösung nicht reduziert wird, so kann die Oxydation in einem Gefäss ohne Tonzelle vorgenommen werden. Die Stromstärke betrug 2 Amper; die anodische Stromdichte somit 0,285 A/qcm. Die Oxydation dauerte jeweilen etwa 45 Ampèrestunden.

Nach der Operation wird der Elektrolyt in einem 100 cm³ Maßkolben gebracht, auf 100 angefüllt und in 10 cm³ wieder die Kohlensäure bestimmt; in einer andern 10 cm³ betragenden Portion die Arsensäure mittels Magnesiamixtur in der Kälte gefällt und bestimmt; vier solcher Analysen ergaben ein Mittel 0,0509 $Mg_2As_2O_7$ und 0,1239 CO_2. Da die Analysen mit je 10 cm³ ausgeführt worden sind, müssen die Zahlen mit 10 multipliziert werden.

Wir hätten also 1,239 gr CO_2 und 0,509 gr $M_2As_2O_7$ erhalten in 46 Ampèrestunden. Die Gleichung

$$(CH_3)_2AsO_2H + 8O = 2CO_2 + H_3AsO_4 + 2H_2O$$
$$(+ 16 \text{ Farad})$$

verlangt ein Verhältnis von 88 Tle CO_2 auf 155·35 Tle $Mg_2As_2O_7$; das wirklich beobachtete Verhältnis aber ist 88:36,15 oder 378,3: 155,35, d. h. es ist über 4 mal soviel CO_2 entstanden als berechnet. Berechnet man aus der erhaltenen Arsensäuremenge, wie viel Kakodylsäure der obigen Gleichung entsprechend völlig oxydiert ist, so erhält man 0,425 gr Kakodylsäure und 0,2883 gr CO_2; der Rest des CO_2, nämlich 0,9507 gr, muss der Gleichung

$$(CH_3)_2AsO_2H + 4O = CO_2 + CH_3AsO_3H_2 + H_2O$$
$$+ 8 \text{ Farad}$$

entstammen, wobei 2,982 gr Kakodylsäure unter Bildung von 3,025 gr Monomethylarsinsäure oxydiert wurden. Die Stromausnützung für die Bildung von Arsensäure beträgt, da 16 Farad 155,35 gr $Mg_2As_2O_7$ oder 46 Amp.-Stunden 16,65 gr $Mg_2As_2O_7$ geben könnten, nur 3,06 %; die Stromausnützung für die Bildung von Monomethylarsinsäure würde für 8 Farad 44 gr CO_2 verlangen, in 46 Amp.-Stunden also 9,43; es entstanden nur 0,9507, die Ausbeute war also 10,8 %.

Von den angewandten 6,9 gr Kakodylsäure sind im ganzen 3,434 gr, also fast genau die Hälfte oxydiert worden.

Isolierung der Monomethylarsinsäure.

Die Apparate waren genau wie in der vorigen Elektrolyse angeordnet, doch wurde mit einer höheren Stromdichte, nämlich 0,571 A/qcm. an der Anode gearbeitet. Als Elektrolyt diente eine Lösung von 6,90 gr Kakodylsäure in 50 cm^3 4 norm. Natronlauge. Nach etwa 96 Ampère-Stunden hat sich eine feste Krystallmasse ausgeschieden, die die Elektroden reichlich überzieht. Dann wird unterbrochen, der kristallinische Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Trinatriumarseniat und Natriumcarbonat besteht, mit dem Spatel vorsichtig auf die Nutsche gebracht und möglichst gut abgesaugt (kein Waschwasser anwenden). Das Filtrat welches höchstens 15—25 cm^3 betragen soll, wird angesäuert, mit 30 cm^3 Magnesia-

mixtur versetzt, ammoniakalisch gemacht, um den Rest der Arsensäure zu entfernen, etwa 6 Stunden stehen lassen und dann abfiltriert. Das klare Filtrat wird langsam in einem Becherglase erhitzt bis zum Sieden. Dabei scheidet sich allmählich und, wann die Flüssigkeit kocht, sehr schnell ein weisser Niederschlag von monomethylarsinsaurem Magnesium aus.

Zur Charakteristik der Monomethylarsinsäure kann man die qualitativen Reaktionen mit Natriumhypophosphit und Schwefelsäure oder mit verd. Salzsäure und Schwefelwasserstoff ausführen. Im ersten Fall entsteht ein gelbes fast geruchloses Oel, das Arsin, das sich vom widrig riechendem Kakodyl, dem Reduktionsprodukt der Kakodylsäure leicht unterscheiden lässt. Ebenso ist die mit Schwefelwasserstoff erhältliche Schwefelverbindung charakteristisch und leicht zu erkenneu. Das analysierte Magnesiumsalz war amorph und demgemäss wohl nicht ganz rein. Da es Krystallwasser enthält, so musste es getrocknet werden, wobei es sein Krystallwasser bei 175° vollständig verliert.

0,2231 gr Substanz gaben nach der Oxydation mit HNO_3 nach Carius 0,2147 gr $Mg_2 As_2 O_7$ = 0,1037 gr As.

Berechnet für: $CH_3 As O_3 Mg$	Gefunden:
As = 46·29 %	46·50 %

---

23. Elektrolytische Oxydation der Monomethylarsinsäure.

Genau auf dieselbe Weise wie die Kakodylsäure wurde auch die Monomethylarsinsäure in stark alkalischer Lösung oxydiert. Es entstanden dabei in 41,3 Amp.-Stunden 1,542 gr $Mg_2 As_2 O_7$ und 0,583 gr CO_2: das Verhältnis, das 155.35 : 44 betragen sollte, beträgt 155,35 : 58; die Stromausnützung, da 8 Farad 155.35 gr $Mg_2 As_2 O_7$ liefern könnten, 5.15 %. In einem andern Versuche wurde das Verhältnis zwischen $Mg_2 As_2 O_7$ und CO_2 noch richtiger gefunden, indem auf 1.602 gr $Mg_2 As_2 O_7$ 0.469 gr CO_2 entstanden, was auf 155.35 umgerechnet 45.48 statt 44.0 Tle CO_2 ausmacht.

24. Elektrolytisches Leitvermögen verschiedener Arsinsäuren.

Die Messungen wurden nach der von *F. Kohlrausch* ausgearbeiteten Methode mit der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke (Walzenbrücke-System *Hartmann* und *Braun*) ausgeführt. Das Widerstandsgefäss, ein weites U-rohr, enthält zwei schalenförmige platinierte Platinelektroden, die in dem Hartgummideckel befestigt sind. Das Volum des Gefässes betrug ca. 150 cm^3; die Temperatur mit dem Thermostaten reguliert war auf 25° C eingestellt (Fehler $^1/_{10}$ °). Der Widerstand wurde auf Grund von 3 Ablesungen mit verschiedenen Vergleichswiderständen (Mittelbildung) berechnet. Ueber die Einzelheiten der Apparate und der Ausführung findet sich alles Nähere in dem Buche von *F. Kohlrausch* und *L. Holborn*, das Leitvermögen der Elektrolyten, und in dem Buche von *W. Ostwald* und *R. Luther*, Physikochemische Messungen.

Kapacität des Gefässes

7.4550 gr Kaliumchlorid in 1 L. Wasser = $^1/_{10}$ norm. t = 18°

W = 414.07; $\varkappa$ = 0,01119 C = 4.6334.

Die drei Säuren sind in Wasser von 25° so schwer löslich, dass mit der Konzentration $^1/_{64}$-normal begonnen werden musste.

Phenylarsinsäure

Temp. = 25° $C_6H_5-As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$ Mol.-Gew. = 202.

0,7890 gr aufgelöst in 250 cm^3 Wasser = $^1/_{64}$-n-Lösung.

V =	64	128	256	512	1024
W =	3500,8	5221,1	7737,1	11859	18503
$\varkappa$ =	0,001324	0,0008875	0,000599	0,000391	0,000250
Λ =	84,74	113,6	153,3	200,0	256,4
α =	0,2277	0,3053	0,4122	0,5377	0,6892
$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ =	0,06714	0,1342	0,2391	0,6254	1,528
K =	0,1049	0,1049	0,0934	0,1221	0,149

K_{Mittel} = 0,115 $\Lambda\infty$ = 372

o-Nitrophenylarsinsäure

Temp. = 25° $NO_2—C_6H_4—AsO_3H_2$ Mol.-Gew. = 247

0,9648 gr aufgelöst in 250 cm^3 Wasser = $^1/_{64}$ n-Lösung

V =	64	128	256	512	1024
W =	3112,4	4607,6	6913,0	10559	16640
$\varkappa$ =	0,001489	0,001005	0,000670	0,0004388	0,0002784
Λ =	95,29	128,64	171,57	224,66	285,08
α =	0,2575	0,3476	0,4637	0,6072	0,7705
$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ =	0,0893	0,1852	0,4009	0,9386	2,587
K =	0,139	0,145	0,1566	0,1833	0,2527

$K_{Mittel} = 0{,}175$ $\Lambda\infty = 370$

p-Aminophenylarsinsäure

Temp. = 25° $NH_2—C_6H_4—AsO_3H_2$ Mol.-Gew. = 217

0,8477 gr aufgelöst in 250 cm^3 Wasser = $^1/_{64}$ n.-Lösung

V =	64	128	256	512	1024
W =	7671,1	10246	14169	20458	26453
$\varkappa$ =	0,000604	0,000452	0,000327	0,0002265	0,0001751
Λ =	38,66	57,88	83,73	115,9	179,3
α =	0,1045	0,1564	0,2263	0,3134	0,4846
$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ =	0,01220	0,02899	0,06619	1,430	4,557
K =	0,0190	0,0226	0,0259	0,0279	0,0445

$K_{Mittel} = 0{,}028$ $\Lambda\infty = 370$

$\Lambda\infty$ ist der Grenzwert geschätzt aus der Anzahl der Atome nach *Ostwald-Luther.*

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der elektrolytischen Reduktion der *p*-Aminophenylarsinsäure in salzsaurer Lösung an verschiedenen Kathoden entsteht das *p*-Aminophenylarsinchlorhydrat, das an der Luft in *p*-Diaminoarsenobenzolchlorhydrat oxydiert wird. Beim Zusetzen von Kochsalz zu der *p*-Aminophenylarsinchlorhydrat-Lösung fällt das Salz in Form schöner weisser Nädelchen aus.

2. Bei der elektrolytischen Reduktion der *p*-Aminophenylarsinsäure in schwefelsaurer Lösung an verschiedenen Kathoden entsteht das schwefelsaure *p*-Aminophenylarsin in Form weisser Krystalle, die an der Luft in das *p*-Diaminoarsenobenzolsulfat übergehen.

3. Die elektrolytische Reduktion des *p*-Aminophenylarsinoxyds an verschiedenen Kathoden in saurer und in alkalischer Lösung liefert in erstem Falle direkt das *p*-Diaminoarsenobenzolchlorhydrat, in zweitem Falle die *p*-Diaminoarsenobenzol-Base.

4. Phenylarsinsäure wird bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung zum Phenylarsin reduziert, welches an der Luft zu Arsenobenzol oxydiert wird.

5. Bei höherer Temperatur geht die elektrolytische Reduktion der Arsinsäure unter Spaltung der Molekel vor sich: im Falle der *p*-Aminophenylarsinsäure wird Anilin und arsenige Säure gebildet; letztere wird weiter zu Arsenwasserstoff reduziert.

6. In alkalischer Lösung wird die $-As\begin{matrix}=O\\OH\\OH\end{matrix}$-Gruppe nicht angegriffen.

7. Es wird durch die Messung der Potentialunterschiede der *p*-Aminophenylarsinssäure und des *p*-Aminophenylarsinoxyds festgestellt, dass *p*-Aminophenylarsinoxyd ein wirksamerer Depolarisator ist als *p*-Aminophenylarsinsäure.

8. Bei der kathodischen Reduktion der *o*-Nitrophenylarsinsäure an einer Platinkathode in alkalischer Lösung entsteht als Hauptprodukt die Hydrazobenzol-*o*,*o*'-diarsinsäure neben kleinen Mengen *o*-Aminophenylarsinsäure.

9. In saurer Lösung geht die elektrolytische Reduktion der *o*-Nitrophenylarsinsäure unter Bildung des Chlorhydrats des *o*-Diaminoarsenobenzols vor sich.

10. Bei der elektrolytischen Reduktion der *p*-Nitrophenylarsinsäure an Bleielektroden in saurer Lösung entsteht das entsprechende Chlorhydrat des *p*-Diaminoarsenobenzols; in alkalischer Lösung an Platinelektroden entsteht die *p*-Aminophenylarsinsäure als Hauptprodukt und die Hydrazo-benzol-*p*,*p*'-diarsinsäure als Nebenprodukt.

11. Das Leitvermögen der Phenylarsinsäure, *o*-Nitrophenylarsinsäure und *p*-Aminophenylarsinsäure wird gemessen und dabei festgestellt, dass alle 3 Säuren ziemlich stark sind, aber die *o*-Nitrophenylarsinsäure die stärkste, die *p*-Aminophenylarsinsäure die schwächste unter ihnen darstellt.

12. Die elektrolytische Reduktion der Kakodylsäure in saurer Lösung, deren Möglichkeit von *W. M. Dehn* bestritten wurde führt zum Kakodyl als Hauptprodukt und daneben zum Dimethylarsin.

13. Die elektrolytische Oxydation der sonst so beständigen Kakodylsäure führt zunächst zu Monomethylarsinsäure, und aus dieser zur Arsensäure und Kohlendioxyd in alkalischer Lösung an Platinelektroden.

Lebenslauf.

Ich, *Ephraim Elkind,* von Noworossijsk (Kaukasus), wurde als Sohn des Nisson Elkind, Schneidermeister, und dessen Ehefrau Pesia Beinisohn, am 21. Oktober 1887 in Alexandropol (Gouvern. Erivan-Kaukasus) geboren. Ich besuchte in Noworossik die Volksschule und das Gymnasium, das ich am 1. April 1908 mit dem Abgangszeugnis verliess. Nach $1\frac{1}{2}$-jährigem Aufenthalt bei den Eltern begab ich mich nach Krakau, wo ich ein Semester Medizin studierte. Seit Wintersemester 1910/11 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der hiesigen Universität. Im Sommer-Semester 1912 war ich Volontär-Assistent für die Vorlesung über anorg. Experimental-Chemie. Nachdem ich die Zwischenexamina anorg.-analytisch im Winter-Semester 1912/13 und das organische Examen im Winter-Semester 1913/14 bestanden habe, begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter vorliegende Dissertation. Inzwischen (Sommer-Semester 1914) war ich Volontär-Assistent zum Unterrichte der russischen Studierenden im analytischen Halbpraktikum. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Fichter für seine Ratschläge und Wohlwollen, die er mir entgegenbrachte, meinen herzlichsten und langbleibenden Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: *A. Bernoulli, K. Bassalik, A. Burckhardt, G. v. Bunge, F. Fichter, A. Fischer, Godlewski, A. Hagenbach, H. Kreis, Kostanecki, Marchlewski, J. Obermiller, H. Rupe, G. Senn, Siedlecki, E. Villiger* und *H. Zickendraht.*

Allen diesen Herren möchte ich für die Förderung meines Wissens den besten Dank aussprechen.